

材料開発向けパソコン用熱力学 データベース：MALT

山内 繁*

MALT: MATerials-oriented Little Thermodynamic Data Base for Personal Computers

日本熱測定学会では、昨年、熱力学データベース作業グループを設置し、パソコン用熱力学データベースの構築を行ってきたが、このほど、その最初の成果として、MALT 第1版ができてきたので、その概要を紹介する。これを作成するに至った経緯・データの集積に際してぶつかった問題等は横川氏の解説に詳しいので、そちらを参考にしていただくことにし、システムの概要について紹介することにする。

1. MALTの目的

ニューセラミック、新しい半導体デバイスをはじめとする新材料の開発において、熱力学的検討を行うことができれば効率的な開発の遂行に益するところ大なるものがあると思われる。ところが、これら新材料関連の物質に関しては、熱力学データの測定例も少なく、既存のデータ集に頼ることが困難である。特に、我が国では独自のデータ集も発行されておらず、外国で発行されたデータ集から拾い集めたデータを使いこなすのは容易ではない。このような認識の下に、新材料関連物質を中心とした3018種の化学種の熱力学データベースをパソコン用に編成したものがMALTである。対象とした化合物としては、一般無機化合物の他に、

- (1) セラミック材料(酸化物, 珪酸塩, 非酸化物)
- (2) 化合物半導体(Ⅲ-V, Ⅱ-VI)
- (3) 半導体プラズマプロセス用無機・有機ガス
- (4) 核燃料・原子炉材料

等の観点から重要と思われるもので、熱力学データの入手可能なものを選んだ。

3018種というのは、少ないようでも多いもので、辞書ファイル・各種ユーティリティを含めると、2DDのデ

ィスケット、640kバイトが満杯となり、ディスクコードすら書き込めない状態となってしまった。そこで、何故、そのような制限にも拘らず、メインフレームではなくパソコンベースでデータベースを作るのかということになるが、その理由は、より多くの技術者のアクセスを容易にするということに尽きる。メインフレームで作ったシステム他機種への移植は、素人ではとても難しいし、手間もかかる。大学や工業技術院の大型計算機ではアクセスが困難である。これに比較すると、日常的に使っているパソコン上で検索・計算・プログラミングを可能とする方が遥かにアクセスは楽である。

2. MALTに必要なハードウェア

MALTは、現在FM-16 β およびPC-9801E/F上で稼働中である。但し、ディスクドライブを2基と漢字ROMを装備していることが必要である。プリンターは、漢字プリンターが望ましいが、ANK文字しか出力できないプリンターでも動作は可能である。FM-11/BS、PC-9801M上でも稼働できると思われるが、確認はしていない。なお、PC-RP201はサブスクリプト印字機能を持たないので、化学式中のサブスクリプトは通常のANK字体で出力される。

ディスプレイは、白黒でも支障ないように作ってはいるが高解像度カラーディスプレイの方が望ましい。メモリーは、PC9801の128kBモデルでも動作するが、ガーバッジコレクションのためのロスタイムが無視できないことがあり、可能な限り増設しておいた方がよい。また、メモリーディスクをデータ用ディスクに設定できるので、メモリーは大きい方が操作が快適である。

これ以外の機種への移植の計画は今の所ないが、将来バージョンアップに伴って考えなくてはいけないかも知れない。

3. MALTの機能

MALTは、主として高温における平衡計算を目標と

*東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷7-3-1 千113

Shigeru Yamauchi: Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo

しており、2500 Kまでの ΔG° の計算に必要なデータを収録してある。それらは、 $\Delta_f H^\circ(298)$ 、 $\Delta_f G^\circ(298)$ 、 $S^\circ(298)$ 、 C_p° の温度係数、相転移温度と転移エンタルピーである。なお、気相は沸点で相転移するとは考えず、別の化学種として採録してある。

ソフトウェアの機能としては、データベースを検索して希望する化合物のデータをデータファイルに書き出す機能と、このデータファイルを利用して JANAF 型の熱力学表を計算したり、各種温度における平衡定数を計算する機能を備えている。データの検索のためには、化合物表と呼ばれる化学式からなるファイルを作り、検索の指示を与えると、システムは自動的にデータファイルを作り出す。データファイルの構造は公開するので、ユーザーはデータファイルを読み出して自由にアプリケーションプログラムで利用することができる。なお、平衡定数の計算結果はファイルに出力することが可能なので、特定の反応の平衡組成の計算に利用したい場合等には、平衡定数をファイルから読み出して利用することも可能である。

このように、ユーザーが利用しやすい事を優先的に考え、アプリケーションプログラムでデータを入力し直す手間を省いたのは、開発にあたったメンバー自身がこのデータベースのユーザーであって、自分達が使い易いように考えた結果である。なお、MALT 自身は、アプリケーションとは別のものと考えているので、平衡組成の計算や反応検索のようなアプリケーション機能を持っていない。これらの開発は今後の課題である。

MALT の計算機能のうち、ギブスエネルギーだけは特殊な方式を採用している。横川氏の解説にも見られるように、熱力学データの整合性には種々の問題がある。従って、 $\Delta G^\circ(T)$ を、

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T) \quad (1)$$

から計算してやると、298.15 Kにおいては、基礎数値として収録してある $\Delta G^\circ(298)$ とは異なった値を与えるおそれがある。そこで、 $\Delta G^\circ(T)$ は次式で計算するようになっていて、

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta G^\circ(298) + \int_{298.15}^T \Delta C_p^\circ dT - T\Delta S^\circ(T) + 298.15\Delta S^\circ(298.15) \quad (2)$$

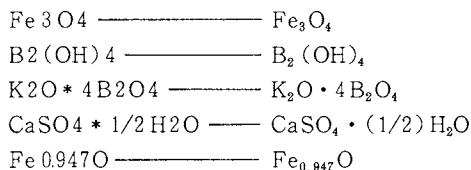
勿論、相転移を含むときには、転移エンタルピー、転移エントロピーを評価するようにプログラムしてある。

4. 化合物表の入力機能

化学物質に関するデータベースにおいて、マン-マシンインターフェイスの観点から一番困難な問題は、人間

にとっても機械にとっても理解しやすい化合物の表記法であり、MALT システムにおいては化合物表への入力方法である。そこで、本システムでは、(1)化学式による入力、(2)化合物番号による入力、(3)部分集合検索による入力の三つのモードを採用することにした。

化学式による入力とは、文字通り、化学式をキーボードより入力するのであるが、サブスクリプトの入力はできないので、次の形式の入力を許すことにした。



これらの化学式のサブスクリプトの部分は、システム定数としてサブスクリプトの制御コードを与えておけば出力の際に通常の化学式の形で印字することが可能である。

化合物番号は、3018 種の化合物に番号を付しておくので、その番号を入力する。化合物表の内容はその番号となる。

部分集合検索というのは、特定の元素の組み合わせを入力し、それらの元素を含む化合物を検索してその化学式をディスプレイに表示する。ユーザーはカーソルを移動し、ファンクションキーを用いて、自分の必要とする化合物を選択すれば良い。この方式では、収録されている化合物が予め一覧表で与えられるので、ユーザーとしては、検索の結果「この化合物は収録されていません」といったメッセージを受けとることもなく、化学式の表記方法も、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と入力すべきか、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と入力すべきか迷う必要もない。但し、部分集合の指定の仕方によっては時間のかかるのが難点である。

5. 今後の展開について

実の所、やっとでき上がったという感じで、今後の展望を記すゆとりのないのが実情であるが、気のついた点を書き留めておく。

MALT 第 1 版は、この後、マニュアルを整備して、科学技術社より発売することになる。すべては、その売れゆき次第ということになるが、もし、好評であれば、種々の展開が可能となる。第 1 に、有機化合物をはじめとする、未収録の化合物のデータベース化がある。ただ、現在のグループには、有機化合物の熱力学データのユーザーが居ないので、これにはややバリアーがある。それよりも、イオン化ガスのデータを整備して、低温プラズマの平衡組成の計算システムを開発した方が良いのではないかと考えているが、非平衡プラズマに熱力学の方法がどこまで有効であるのか見極めをつける必要がある。

第二には、反応検索をはじめとするアプリケーションプログラムの開発がある。横川氏の解説にもあるように、熱力学データを使いこなすのは、初心者にとってはかなりバリエーションが高い。これを克服するためには、応用範囲の広いアプリケーションシステムを用意しておくのが一つの方法であろうが、このためには周到な準備と調査が必要であろう。

6. おわりに

電気化学便覧の編集から数えてみると、2年半余り経

過したことになる。この間、無理な注文に文句を云わずにデータの収集・評価を精力的に進めてきた横川氏・パソコンの応用について議論していただいた藤枝先生、さらに、始終励ましていただいた科学技術社の松本さんにこの場を借りて御礼を申し上げます。また、バグのある第0版のモニターとして御協力いただき、種々の助言をいただいた方々にも謝意を表したい。あとは、このデータベースが、熱力学データを手に入れられず困っておられる方々の役に立つことを祈るばかりである。

Netsu Sokutei 12(3) 144-148 (1985)

無機化合物熱力学データベースの作成を終えて

横川晴美*

On Work for Establishing a Thermodynamic Data Base for Inorganic Compounds

1. 何故熱力学データベースか

材料科学などの応用分野で熱力学の重要性が広く認識されている一方で、洋の東西を問わず「熱力学嫌い」が多いのもまた事実であろう。「熱力学嫌い」はどこか「計算機嫌い」と似ている。「熱力学」も「計算機」も馴れてしまえば使う楽しみもでてくるが、どうしても最初のバリエーションが高すぎて毛嫌いされがちなものの双壁となっている。ではどうすれば良いか。「熱力学」と「計算機」を結びつけてしまうことが考えられる。単純に熱力学計算を計算機上で行なうのであれば、バリエーションが倍加するだけで使いたくても「使えない人」にはますます熱力学が遠いものになってしまう。では、どのように結びつければ良いのであろうか。その答えが熱力学データベースを考える場合のひとつの重要な指針を与えてくれるはずである。

まず最初に何故「熱力学嫌い—使いたくても使えない人」が多いのかを考えてみよう。研究・開発の現場にいる研究者で熱力学を応用したいと思う人は、熱力学の専門家とはかぎらない。しかし熱力学を応用するためには

次のような手順を踏まなければならない。

- (1) 現実の課題を熱力学上の設問に置きかえて、
- (2) 必要な熱力学データをそろえ、
- (3) 最後に計算して結果を出し現実の課題と照合する。

第2項について言えば、古くから各分野で特徴的なデータ集が刊行されているが、一般的に良く知られているとは言いがたく、必要なデータを入手するのにかなりの手間を要する。ミシガン大学のWestrum教授が嘆くように熱力学的情報が満載されているBulletin of Chemical Thermodynamicsですら配布数は限られており、一般の研究者はその存在すら知らないのが現状である。

第1, 3項については、熱力学の「抽象性」がわざわざいしていると思われる。熱力学の原理は明確であり特に平衡論は本来平明なものはずであるが、その応用はすこぶるやっかいである。例えば、計算結果が圧力・温度及び平衡組成と与えられるため最も理解しやすいはずの化学平衡計算が計算技術上は最も煩雑となる事情がある。そのため計算を簡単にして同等の情報を得るため、活量・化学ポテンシャル・平衡分配係数などの考え方を多用することになる。つまり、熱力学の応用は馴れば馴れるほど簡単な計算で済むが、初めて応用を試みるものにとってはそれだけバリエーションが高いと言えそうである。

このような熱力学データの検索及び計算技術上の問題

* 化学技術研究所エネルギー化学部：筑波郡谷田部町東1-1 〒305

Harumi Yokokawa: National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center, Ibaraki - 305, Japan.