

パソコン用高速化学平衡計算ソフトCEPP

新居淳二, 内田 隆*, 脇原将孝*

(平成4年2月4日受理)

A Personal Computer Program for High Speed
Calculation of Chemical Equilibria, CEPP

Junji Nii, Takashi Uchida* and Masataka Wakihara*

(Received February 4, 1992)

A personal computer program to calculate the equilibrium compositions in systems mainly containing gaseous species, CEPP, is briefly introduced. The purpose of CEPP is high speed calculation by simple operation. To attain this purpose, the calculation was simplified through restricting the available systems.

The Si-H-Cl system was selected in order to show sample operations of CEPP.

1. はじめに

日本熱測定学会の分圧制御ソフト開発グループは、気相平衡を中心としたパソコン用平衡計算ソフトCEPPの開発を進めてきた。その途中経過は以前報告した¹⁾が、本稿では、その後の成果も含めてCEPPの概要を紹介する。

平衡組成の計算は古くから研究されており、熱力学データベースと組み合わせて、任意の多成分多相系の計算が可能なシステムが開発されている。このような汎用システムは主に大型計算機上に構築されているが、パソコンの性能が飛躍的に向上した現在、MALTなどのパソコン用熱力学データベースと組み合わせて、パソコン上で走らせることも可能になってきている。ただし、この場合、ある程度の専門的知識が必要なことと、演算速度が遅いことから、誰もが手軽に利用するというわけにはいかない。CEPPはこのような状況の下、“簡単な操作で

迅速な計算”を目標に開発された気相平衡中心の平衡計算ソフトである。

平衡組成を求めるには、系のギブズエネルギーが最小になるという条件を用いる方法と、反応の平衡定数から求める方法があるが、いずれも平衡組成は非線形連立方程式の解として与えられるため、解析的に解くことは不可能である。したがって、なんらかの方法で第一近似解(初期値)を与え、反復法によって近似解を真値に近づけていかなければならない。多くの方法が提案されているが、任意の初期値から出発して必ず真値に収束するという決定的な方法は存在しない。すなわち、初期値の精度が近似の収束性を決定することになるため、汎用計算法では、この初期値の探索に多くの時間を費やすことになる。CEPPでは、初期値の探索を簡略化して演算速度を上げるため、汎用性を犠牲にして対象を特定の系に限定した。系を限定することにより、予めその系で優勢な分子(主に平衡組成を支配している分子)を推定しプログラム中に書き込んでおくことで、初期値探索にかかる時間を大幅に減じることができた。また、特定の系を対象としたため、その系に含まれる化学種やその熱力学データを専用のデータファイルに格納することができた。その結果、系を選択して平衡条件(温度、圧力および組成)さえ入力すれば計算が可能となり、操作性の面でも単純なものとなった。

三重大学教育学部化学教室：三重県津市上浜町〒514

*東京工業大学化学工学科：東京都目黒区大岡山〒152

Department of Chemistry, Faculty of Education,
Mie University, Kamihama-cho, Tsu 514, Japan

*Department of Chemical Engineering, Tokyo
Institute of Technology, Oookayama, Meguro-ku,
Tokyo 152, Japan

Table 1 Available 3-component systems in CEPP, N: number of species contained in the system.

system	N	system	N	system	N
C-H-O	42	C-Cl-I	27	O-H-Br	13
C-H-N	39	C-Br-I	22	O-H-I	13
C-H-S	33	C-O-F	30	O-F-Cl	17
C-O-N	30	C-O-Cl	30	O-F-Br	14
C-O-S	28	C-O-Br	20	O-F-I	14
C-N-S	27	C-O-I	19	O-Cl-Br	12
H-O-N	31	Si-H-F	28	O-Cl-I	12
H-O-S	26	Si-H-Cl	22	O-Br-I	10
H-N-S	24	Si-H-Br	21	H-F-Cl	17
O-N-S	27	Si-H-I	21	H-F-Br	17
C-H-F	50	Si-F-Cl	22	H-F-I	17
C-H-Cl	49	Si-F-Br	19	H-Cl-Br	9
C-H-Br	34	Si-F-I	19	H-Cl-I	9
C-H-I	30	Si-Cl-Br	17	H-Br-I	9
C-F-Cl	44	Si-Cl-I	17	F-Cl-Br	13
C-F-Br	30	Si-Br-I	17	F-Cl-I	13
C-F-I	29	O-H-F	22	F-Br-I	13
C-Cl-Br	28	O-H-Cl	16	Cl-Br-I	9

2. CEPPの仕様

2.1 使用環境

NECのPC-9801シリーズのMS-DOS (Ver. 2.11以降) 上で動作する。メインメモリーは640KB必要である。数値演算コプロセッサを登録すれば、7~10倍の演算速度が得られる。

プリンターはNECのPC-PR系、同じくNM系およびEPSONのESC/P系をサポートしている。ただし、カラープリンターには対応していない。

2.2 計算可能な系

現在のところ、(C, H, N, O, S), (C, H, O, F, Cl, Br, I), (Si, H, F, Cl, Br, I) の各元素の組合せの中から任意に選んだ二元系あるいは三元系の計算が可能である。このうち三元系についてはTable 1に示した。

2.3 登録されている化学種とその熱力学データ

計算に必要な熱力学データは、MALTデータベースより得ている。化学種は、MALTに収録されているものから、炭素数4以上の有機化合物とグラファイト、硫黄およびケイ素以外の凝縮相を除いた、279種を登録している。その一覧をTable 2に示す。これらの化学種に関するデータは専用のデータファイルに納められ、系を指定する

Table 2 Chemical species registered in CEPP. Species, other than graphite, S (1) and Si (sl), are gaseous.

C	graphite, C ₂ , C ₃ , C ₄	H-N	NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ , H ₂ , N ₂ H ₄ , HN ₃	Si-Br	SiBr, SiBr ₂ , SiBr ₃ , SiBr ₄	C-H-O	HCO, COOH, HCHO, HCOOH, CH ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ OH, C ₂ H ₂ O, C ₂ H ₄ OH, CH ₂ COOH (HCOOH), CH ₃ COCH ₃	C-O-Cl	COCl, COCl ₂
H	H, H ₂	H-S	HS, H ₂ S, H ₂ S ₂	Si-I	SiI, SiI ₂ , SiI ₃ , SiI ₄	C-H-N	HCN, HNC, HCCN, CH ₂ N ₂ , CH ₃	C-F-Cl	CFCl, CF ₂ Cl, CFCl ₂ , CF ₂ Cl ₂ , CFCI ₃ , C ₂ FCI, C ₂ F ₂ Cl, C ₂ F ₃ Cl ₂ , cis-C ₂ F ₂ Cl ₂ , trans-C ₂ F ₂ Cl ₂ , C ₂ FCI ₃
O	O, O ₂ , O ₃	O-N	NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, N ₂ O ₂ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅	H-F	HF, H ₂ F ₂ , H ₃ F ₃ , H ₂ F ₄ , H ₃ F ₅ , H ₄ F ₆ , H ₅ F ₇	C-O-N	NCO	C-F-Br	CF ₂ Br, CF ₂ Br ₂ , CFBBr ₃
N	N, N ₂ , N ₃	O-S	SO, SO ₂ , SO ₃ , S ₂ O	H-Cl	HCl	C-O-S	COS	C-F-I	CF ₂ I, CF ₂ I ₂ , CFI ₃
S	S(1), S ₂ , S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ , S ₈	N-S	SN	H-Br	HBr	H-O-N	HNO, HNO ₂ , NH ₂ OH, NH ₄ NO ₂ , cis-HNO ₂ , trans-HNO ₂	C-Cl-Br	CCl ₂ Br, CCl ₂ Br ₂ , CCl ₂ Br ₃
Si	Si (sl), Si, Si ₂ , Si ₃	C-F	CF, CF ₂ , CF ₃ , CF ₄ , C ₂ F, C ₂ F ₂ , C ₂ F ₃ , C ₂ F ₄ , C ₂ F ₅ , C ₂ F ₆	H-I	HI	H-O-S	H ₂ SO ₄	C-Cl-I	CCl ₂ I, CCl ₂ I ₂ , CCl ₂ I ₃
F	F, F ₂	C-Cl	CCl, CCl ₂ , CCl ₃ , CCl ₄ , C ₂ Cl, C ₂ Cl ₂ , C ₂ Cl ₃ , C ₂ Cl ₄ , C ₂ Cl ₅ , C ₂ Cl ₆	O-F	FO, O ₂ F, F ₂ O	C-H-F	CHF, CH ₂ F, CHF ₂ , CH ₃ F, CH ₂ F ₂ , CHF ₃ , C ₂ H ₂ F, C ₂ H ₃ F, C ₂ H ₄ F, cis-C ₂ H ₂ F ₂ , trans-C ₂ H ₂ F ₂ , C ₂ H ₃ F ₃	C-Br-I	CBr ₂ I, CBr ₂ I ₂ , CBr ₂ I ₃
Cl	Cl, Cl ₂	C-Br	CBr, CBr ₂ , CBr ₃ , CBr ₄ , C ₂ Br ₄	O-Cl	ClO, ClO ₂ , Cl ₂ O	C-H-Cl	CHCl, CH ₂ Cl, CHCl ₂ , CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , C ₂ HCl, C ₂ H ₂ Cl, cis-C ₂ H ₂ Cl ₂ , trans-C ₂ H ₂ Cl ₂ , C ₂ HCl ₃ , C ₂ H ₂ Cl ₃ , C ₂ H ₃ Cl ₃ , C ₂ H ₄ Cl ₃ , C ₂ H ₅ Cl ₃	Si-H-Cl	SiHCl, SiH ₂ Cl, SiH ₃ Cl, SiHCl ₃
Br	Br, Br ₂	C-I	CI, Cl ₂ , Cl ₃ , Cl ₄	O-Br	BrO	C-H-Br	CH ₂ Br, CH ₂ Br ₂ , CHBr ₃ , C ₂ H ₂ Br ₂ , C ₂ H ₃ Br, C ₂ H ₄ Br ₂ , C ₂ H ₅ Br ₂	Si-H-Br	SiH ₂ Br, SiH ₃ Br, SiH ₂ Br ₂ , SiH ₃ Br ₂
I	I, I ₂	Si-H	SiH, SiH ₂ , SiH ₃ , SiH ₄ , Si ₂ H ₆	O-I	IO	C-H-I	CHI, CH ₂ I, CH ₂ I ₂ , CH ₃ I, C ₂ H ₂ I, cis-C ₂ H ₂ I ₂ , trans-C ₂ H ₂ I ₂ , C ₂ HClI, C ₂ H ₂ ClI, C ₂ H ₃ ClI, C ₂ H ₄ ClI, C ₂ H ₅ ClI	Si-H-I	SiH ₂ I, SiH ₃ I ₂ , SiH ₃ I ₃
C-O	CO, CO ₂ , CCO, C ₃ O ₂	C-Br	CBr, CBr ₂ , CBr ₃ , CBr ₄ , C ₂ Br ₄	F-I	IF, IF ₂ , IF ₃	C-H-Br	CH ₂ Br, CH ₂ Br ₂ , CHBr ₃ , C ₂ H ₂ Br ₂ , C ₂ H ₃ Br, C ₂ H ₄ Br ₂ , C ₂ H ₅ Br ₂	Si-F-Cl	SiFCl, SiF ₂ Cl, SiFCl ₃
C-N	CN, CNN, NCN, CNC, CCN, (CN) ₂ , C ₂ N ₂	Si-F	SiF, SiF ₂ , SiF ₃ , SiF ₄	Cl-Br	BrCl	C-H-I	CH ₂ I, CH ₂ I ₂ , CHI ₃ , C ₂ H ₂ I, C ₂ H ₃ I, C ₂ H ₄ I, C ₂ H ₅ I	O-H-F	FHO
C-S	CS, CS ₂	Si-Cl	SiCl, SiCl ₂ , SiCl ₃ , SiCl ₄	Cl-I	ICl	C-O-F	COF, COF ₂ , CF ₂ OF	O-H-Cl	HClO
H-O	OH, HO, H ₂ O, H ₂ O ₂			Br-I	IBr				

だけで自動的に読み込まれる。ただし、このデータファイルの編集機能はないため、ユーザーが評価したデータによる計算や新たな化学種をつけ加えることなどはできない。

なお、MALTでは多くの物質についてデータの適用上限温度は2500Kとなっており、CEPPでの温度の上限もこの温度に設定したが、中には適用上限温度が2500Kに達していないものもある。このようなときに、上限以上の温度でそれを除外してしまうと、平衡組成に影響を及ぼし、その温度で組成に不連続を生じてしまう場合がある。これを避けるために、すべての化学種についてデータを2500Kまで外挿して適用させた。外挿による誤差よりもそれを除外することによる誤差のほうが大きいと考えたためである。もちろん、外挿値を用いている化学種自身に関する出力値には、大きな誤差が含まれる可能性があるのはいうまでもない。

2.4 平衡条件の入力

圧力は、 $0.1 \sim 10^7$ Paの範囲で一つの値を指定する。単位はPaのほかatmも指定可能である。

温度は、500~2500Kの間でその下限、上限、変化幅が指定できる。単位はKのみである。

組成の指定は次のように行う。まず、その系に含まれる化学種を二種または三種（二元系の場合は二種のみ）選択する。組成は、選択した化学種のモル比の常用対数値で与えられる。例えば、A、Bの二種をこの順に選ぶと、 $\log(A/B)$ がパラメータとなる。三種を選んだ場合には二通りのパラメータの指定が可能である。すなわち、A、B、Cの三種をこの順に選ぶと、パラメータとして $\log(A/C)$ と $\log(B/C)$ あるいは $\log(A/(B+C))$ と $\log(B/C)$ のいずれかを指定することができる。いずれの場合も対数値で-6~+6の範囲内で、温度の場合と同様その下限、上限、変化幅の指定ができる。

2.5 出力

気相であれば分圧の常用対数値を、凝縮相ならモル分率を、温度あるいは組成をパラメータとして、表またはグラフ形式で出力する。同時に出力できる化学種の数は、出力結果の見易さなどから、最大18種類に制限している。

表形式の場合は、出力先としてディスプレイ、プリンターまたはディスク装置が選択できる。ディスクへの出力はファイルの取扱い易さを考慮してテキスト形式としたため、パラメータの設定数や出力する化学種の数が多いと、かなり大容量のファイルになってしまう場合がある。プリンター出力の場合は、文字種や改行幅などの設定も可能である。

グラフの出力先はディスプレイに限定されるが、画面のハードコピーをプリンターに出力することができる。

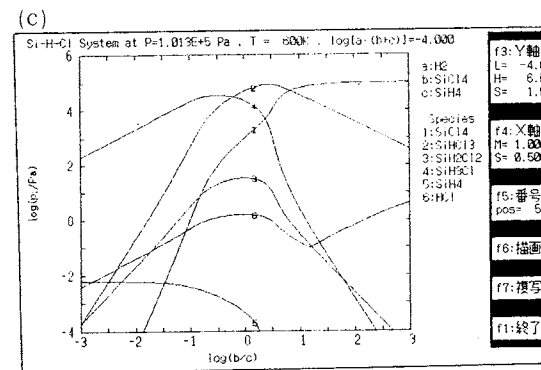
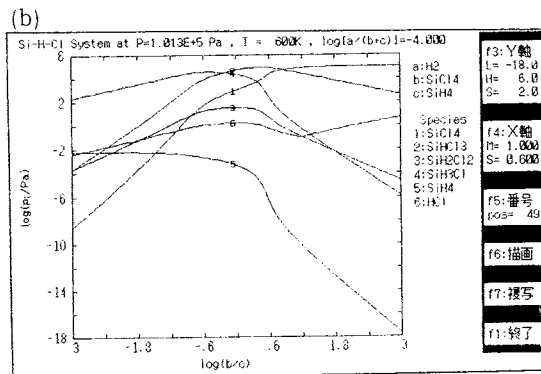
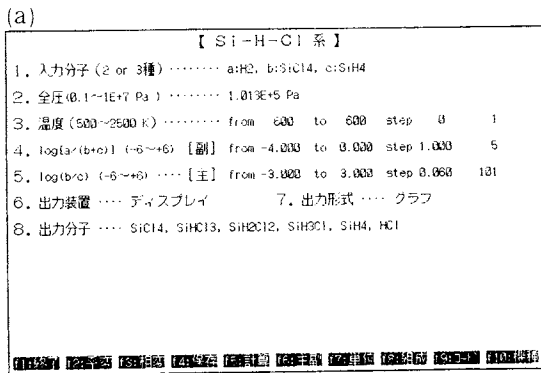


Fig. 1 Sample operation of CEPP (1).

グラフ出力の場合は簡単な編集機能を持っており、グラフの拡大縮小、縦横比の変更、目盛りの付け替えなどが可能である。

3. 使用例

プログラムを起動すると、まず系の選択画面となる。表示されている元素から2または3種選んで系を決定する。ここでは、CVDによる高純度シリコンの製造に用いられるSi-H-Cl系を選択してみよう。すると、Fig. 1 (a)に示すような、平衡および出力条件の設定画面が

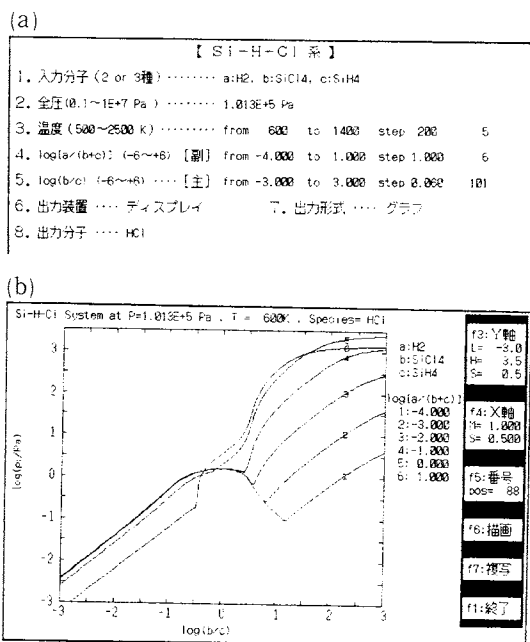


Fig. 2 Sample operation of CEPP (2).

現われる。ここで、数値キーまたはファンクションキーにより項目を選択し、入出力条件を設定する。この例では、SiCl₄-SiH₄系にH₂を添加していったときの、SiCl₄/SiH₄に対する各分圧の変化をグラフ表示させようとしている。分圧を表示する分子は「出力分子」の項に示されている。この画面で[主]の表示があるパラメータがグラフの横軸としてとられる。この例ではH₂の添加量を変えた5枚のグラフが出力される。なお、温度・組成各パラメータの右端の数値はそれぞれのパラメータの設定点数を示す。これらの数値を掛け合わせたものが全計算点数となる。

Fig. 1 (a) で設定された条件による出力画面の一枚目をFig. 1 (b), (c) に示す。(b)は出力直後の画面で、(c)はグラフを縦方向に拡大し、横軸の目盛りと曲線番号の位置を修正したものである。なお、曲線の一部に屈折点を持つものがある(HCl)が、これは、この点を境にその右側で固体のケイ素が消滅することによるものである。ディスプレイ画面上では、曲線の色を変えて凝縮相の有無を明示しており、この屈折が凝縮相の消滅によるものであることは一目でわかる仕掛になっている。

次に、分圧を出力する分子を一種類に限定した場合の例をFig. 2に示す。平衡条件の設定は上記の例とほぼ同じであるが、「出力分子」の項にはHClのみが指定されている。この場合、二つのパラメータに対する依存性を一枚のグラフに出力することができる。すなわち、一枚

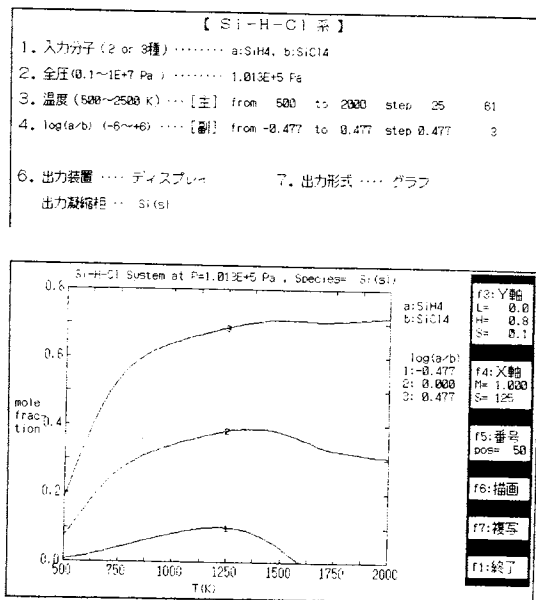


Fig. 3 Sample operation of CEPP (3).

のグラフに、[副]と表示されたパラメータ（この例では $\log(a/(b+c))$ の設定数分 (6本) の曲線を描くことになる。したがって、一枚のグラフを出力するには、Fig. 1のおよそ6倍の時間を要する。「出力分子」は、計算結果を表示させるか否かを指定するのみであって、指定する分子数の多少にかかわらず、一点当りの計算時間はほぼ一定である。Fig. 2 (b) は、Fig. 2 (a) の設定による出力の一枚目である。このようなグラフを、温度の設定数分 (この例では5枚) 出力する。

Fig. 3は、凝縮相ケイ素の出力例である。この例では、 $\log SiH_4/SiCl_4$ が -0.477, 0, +0.477 (SiH₄/SiCl₄ が 1/3, 1, 3) の3点の組成が設定されている。すなわち、SiHCl₃, SiH₂Cl₂ およびSiH₃Clの三つの組成が指定されていることになる。これらの組成における凝縮相ケイ素のモル分率 (系の全ケイ素元素量に対する比) の温度依存性がグラフ出力される。

4. おわりに

以上紹介したように、CEPPで取り扱える系はごく限られたものであるが、その演算速度は汎用プログラムに比し著しく高速である。同一条件での比較はなかなか困難であるが、数十倍程度の速度は持っていると思われる。Fig. 2のグラフを描かせるのに要した606点での演算時間をTable 3に示した。

CEPPは入出力ルーチンも含めていまだ開発途上であ

Table 3 Calculation time at 606 points for drawing Fig. 2.

CPU	time/s
PC-9801DA (80386 + 80387, 20MHz)	6
PC-9801DA (80386, 20MHz)	57
PC-9801VM (V30 + 8087, 8MHz)	31
PC-9801VM (V30, 10MHz)	245

る。現在、四元系について検討中であるが、四元系になると急に演算速度が落ちることやプログラムが巨大なものになってしまうことなどから、満足な結果は得られて

いない。三元系までのプログラムでされ300KBのものが二つという現状である。これは、各系ごとに初期値を求めるための条件を細かく設定したことと、速度を重視したためにプログラミングの効率が落ちたことなどによるものである。今後、プログラムの効率化を図りながら取り扱える系を増やしていく予定である。

文献

- 1) 新居淳二, 内田隆, 脇原将孝, 新熱測定の進歩 1, 1 (1990).