


 解説

## 熱力学データベース MALT の構築に携わって

横川晴美, 山内 繁, 松本隆史

(受取日: 2006年11月13日, 受理日: 2007年12月26日)

**Some Remarks after Construction of  
the Thermodynamic Database MALT**

Harumi Yokokawa, Shigeru Yamauchi, and Takafumi Matsumoto

(Received November 13, 2006; Accepted December 26, 2006)

On the basis of the development of the thermodynamic database MALT, several issues related with the thermodynamic database and related systems which utilize thermodynamic data stored in database have been discussed. Focuses were placed on evaluation methods of loosely connected thermochemical data and its combination with well generalized software to calculate chemical equilibria or to construct the generalized chemical potential diagrams. Particular emphases were placed on appropriateness of applying the generalized software together with a set of data where some critical data are missing. Considerations were made on how thermodynamic database should be combined with such knowhows of utilizing thermodynamic data far from the complete coverage of data.

## 1. はじめに

熱力学データベース MALT グループ (主査 山内 繁, メンバー 横川晴美及び松本隆史) は, 良質な熱力学データを材料開発者へ供給するために, 1986年に作業グループを設立するとともに, 熱力学データの収集, 評価, データベース化, 熱力学データベース MALT (Materials-Oriented Little Thermodynamic Database) の構築, 改訂などを行ってきた。<sup>1-7)</sup> また, 化学ポテンシャル図<sup>4,8-10)</sup>に代表される, 熱力学の応用<sup>11,12)</sup>についても尽力してきた。この間の活動を評価して頂き, この度日本熱測定学会学会賞を授与されるに至った。熱力学データベース自身の構築に関することは既に熱測定関連誌<sup>1-7)</sup>に報告してきたので, ここでは従来あまり報告してこなかったことも含めて熱力学の利用という観点からいくつかの考察をしてみたい。

## 2. 熱力学データの利用とはなにか

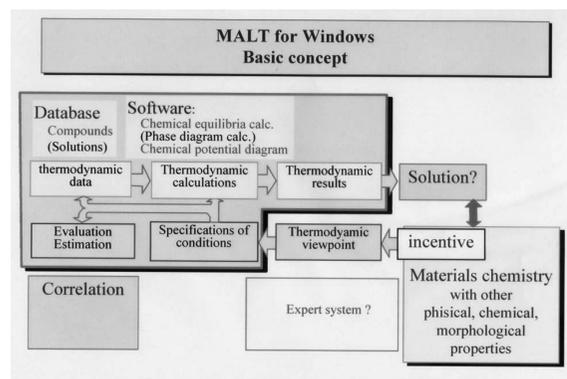
熱力学データベースは, 熱力学データを利用するシステムのことである。普段何気なく行っていることで熱力学データベースを考える上で重要なことがある。ここでは利用体系という観点から眺めてみよう。まず最初に, **Table 1** に熱力学データ利用法を考察する上で参考にしてきた地形図情報との比較を示す。共通点は, ポテンシャル関数を扱っているところである。このため地形図情報の評価方法などは極めて熱力学データに似ている。但し, 最近では, 人工衛星からの写真撮影あるいは位置確認システムの導入によって, 従来から蓄積されてきた情報を活用する展開が急速に広がっている。

**Fig.1** に, 熱力学データの利用における作業の流れを示す。

最も重要な作業は, 現実に直面している化学プロセスや材料問題で, 熱力学を使おうと決意することである。実際

**Table 1** Comparison of Thermodynamic Functions with Geological Map.

items	Map	Thermodynamics
Variables	Location (Latitude, Longitude)	Composition (Stoichiometric number), Temperature, Pressure
Functions	Height	Gibbs energy change for formation Enthalpy change for formation
Reference state	Sea level	Standard state (298.15 K, one atmosphere)
Derivatives	Slope	Chemical potential, entropy, volume
Evaluation methods	Network in triangulation measurements Consistency with geological map	Thermochemical net work Consistency with phase relations
Dissemination form	Map Map for special purpose Google Local Car navigation system	Thermodynamic tables On-line thermodynamic database Database for PCs
How to use	Know conventions "read (inspect)"	Know conventions Use graphs (chemical potential diagrams) Read diagrams?
Recent trends	Information concerning the location from satellites drastically changes the utilizations.	Difficult time for core institutes (Destruction of co-sharing system) Continuous efforts in experimental work, while evaluation of phase diagrams has been made by those having no experimental experiences.

**Fig.1** Schematic flow of the procedures for thermodynamic analyses in materials chemistry.

の問題を、熱力学的問題に設定し直せば、その問題の解を半分以上得られたことに匹敵する。必要なデータを探し、計算をし、熱力学的な解が実際問題の解になっていなければ、もう一度、熱力学的問題の設定法、データ、計算法を吟味し直して、更により解が得られる。一度で完全な解が得られない場合でも何度か同じようなことを繰り返すことにより、より妥当な解が得られていく。他方で、最初に熱力学を利用しようと思わなければ、このようなプロセスに入っていない。いかにして熱力学を使えるようになるか？

地形図情報との比較で言えば、如何に地図を見るようになるか？地図を見ているだけでは、目的地に着くことはできない。地図無しで目的地に向け出発することはできるものの、たどり着くかはおぼつかない。同じような問いを、言語との比較でもでき、それなりに興味深い共通点が見いだせる。

熱力学と数学は材料科学の共通言語と良くいわれる。反論する人はあまりいないだろうが、共通言語のひとつであろう 에스ペラント語を持ち出すまでもなく、言語とは日々生きたものとして使われているので、もともとが極めてローカルである。独学が難しく、ほとんどの場合人から教えてもらうか、人のまねで覚える。ローカルな性格がそのまま継続される由縁である。熱力学の場合はどうか？熱力学は非常に大きく厳密な理論体系であるので共通言語にふさわしいが、実際の適用では、異なる物質群毎に異なる取り扱いがなされているのでローカルな側面も強い。それでは、熱力学の利用体系はうまくローカル性を生かして継続的に引き継がれてきたであろうか？言語学者は必ずしも日常会話を教えるが得手ではない。同じように熱力学の大系の美しさに感動している人に熱力学の使い方を教えてもらっても、使いこなせるようになるとはとても思えない。

このように考えてくると、熱力学を使うこと（熱力学データシステムを利用するという）は、熱力学内部の間

題ではなく、材料科学あるいは化学の中の一手段として使うことを意味する。全体の中のごく一部の話となるが、その一部の中では整理された情報として扱わなければならない。このことを念頭において我々が携わってきた種々の問題について考えてみたい。

### 3. データの評価, 相関, 推算など

#### 3.1 NBS/NIST の評価値

熱力学データベースの構築には世界的には数グループが継続して活動してきたが、熱力学データベースMALTグループでは、化学熱力学の観点を重視した活動を行ってきた。この観点からみると、最も価値の高い評価値は1982年に刊行されたNBS化学熱力学表<sup>13)</sup>である。この評価値をコアとして高温プロセスなどに利用すべきデータの集積・評価を行ってきた。特にNBS化学熱力学表には高温熱容量データがないことからその収集に努めた。また、熱力学を高温プロセスに適用するためには、遷移金属酸化物・その複合酸化物のデータが不可欠となるが、NBS化学熱力学表にも多くの記載がないため、重点的にデータの収集・評価を行った。

NBSがNISTに改組してから久しいが、この間に熱力学データ評価のコアとなるべきグループもNISTから消えてしまった。この20年間での熱力学の過酷な状況変化を象徴する事態である。実験値中心主義を貫いてきたこのデータ集がいまでは貴重な遺産として残されたことになり、今後いかにして使いこなしていくのかが大きな責務となる。この間の事態から次のような教訓が導かれる。

- 1) NBSの活動は継続することの重要性を示したものの、逆にその重要性を最もよく理解しているグループでも継続が困難であったという事実。
- 2) 高い専門性を持ったグループが世界的なコアグループとして機能することの重要は、CODATA活動<sup>5)</sup>の中でも幾度と無く繰り返し強調されてきたところであるが、組織として崩壊し始めると意外とその結末は早かったこと
- 3) 高い専門性と高い意識が評価活動には不可欠であるが、このことが逆に人材育成を難しくしている。

#### 3.2 複合酸化物における相関

我々自身の評価活動として複合酸化物などのデータ収集・評価に携わったが、実際に熱力学データを評価する場合に、他の物性値との相関関係を使うことはいろいろな面で有効であった。評価活動ばかりでなく、物理化学的にも興味深い点がある。熱力学関数は数学的にはポテンシャル関数として定義されるので、生成熱力学量は、その生成経路には依存せずいつも単一の値を示す。逆に言えば、状態変数なので特定の経路を想定し、その経路上での変化の

足し算としても表現することができる。例えば、複合酸化物では、構成酸化物の生成過程と、複合過程を分離でき、それぞれを定量化できる。構成酸化物の生成過程は、それぞれの金属元素に特有な値を示す。この量の相関を取るのには難しいが、複合酸化物の安定化エネルギーにおける相関を得るのはそう難しいことではない。複合化のプロセスが、イオン性結晶におけるイオン再配列に起因するものであれば、イオン配列に関与する物性（イオン半径、価数、充填率など）との相関はよい。<sup>12)</sup>

このような相関はどのような意味をもつであろうか？

- 1) 物理化学的には、当然このような相関は、化学結合なりエネルギー構造を知る上で重要な情報を提供する。時には相関からずれる化合物も現れるが、それはそれで、重要な情報を示している。<sup>14)</sup>
- 2) 相平衡は、一般に類似元素を比較しても複雑な様相を示すことが多い。他方、熱力学関数（特にエンタルピー変化）は良い相関を示す場合が多い。このことは、熱力学を利用する上で貴重な示唆を与える。つまり、観測されている現象が如何に複雑であっても、その背後にある物理化学は意外と単純に理解可能であり、具体的にエンタルピー変化の解析などでそれを実現することができる。<sup>11)</sup>
- 3) 相平衡ばかりでなく、反応に伴う熱力学量の解析にも、上記の手法が適用でき、その結果、反応がなぜ進むのかの物理化学的駆動力を明確にすることができる。安定化エネルギーの差で進行するのか、あるいは元々の構成酸化物の生成熱力学諸量が違うために、異なる反応の様相を呈するのかなどを明らかにすることができる。<sup>12,15)</sup>

## 4. 計算法の進展と熱力学の利用

### 4.1 MALTでの取り扱い

化学平衡計算法の進展とその普及は熱力学の利用を一変させた。最初にMALTでどのように取り組んできたかを述べる。

#### 4.1.1 化学ポテンシャル図作成ソフトCHDの開発とその利用法の確立<sup>4,8)</sup>

熱力学計算法としての化学ポテンシャル図構築法を、化学平衡計算法あるいは状態図計算法と同等なものとして再構成し数々の一般化を行うとともに、<sup>10)</sup>「多面体法」<sup>16)</sup>という新たなアルゴリズムに則ったプログラムを開発した。この一般化によって従来から考察されてきた化合物の安定性線図の限界を克服し、多様な材料科学的課題に適用できるようにした。特に、合金、複合酸化物などの安定性を容易に考察できるようになったので、従来あまり熱力学的考察が行われなかった領域への進展が図られた。<sup>10)</sup>

#### 4.1.2 化学平衡計算ソフト gem の開発とその利用法の確立<sup>17)</sup>

化学熱力学データは、どのような反応を選んででも熱力学評価値を用いて計算すれば、その結果は従来から蓄積されてきた実験値との整合性が最もよく保証されているように評価されている。このように価値あるデータを活用する方法としては化学平衡計算が最も重要である。

当グループが開発した化学平衡計算ソフトは熱力学データベース MALT と連動させ、任意の元素の組み合わせに対して破綻することなくギブズエネルギー最小解を与える。多くのユーザーから支持されている一つの理由がここにある。

#### 4.1.3 材料科学における熱力学の応用特に界面材料化学への応用

構築したデータベースシステムの利用という側面でも活動を行ってきた。高温材料では、特に材料の両立性が重要である。<sup>12)</sup> 通常の化学平衡計算によってもある程度の熱力学的知見を得ることができるが、拡散をともなう反応過程を取り扱わなければならないため充分な解析が行われずきた。化学ポテンシャル図の構築法の一般化を実現したことによって、実用材料では不可欠な多元系の取り扱いを可能にしたばかりでなく、拡散と反応を同時に議論する上で最も重要な熱力学量となる任意の元素の化学ポテンシャルを図の座標に用いることの物理化学的意味を明らかにし、反応拡散経路の解析を理論的に行えることを明らかにした。また、反応に関与する物質の拡散係数が既知であるときには、どのような反応拡散経路が熱力学的に容認されるかを明らかにした。この考えを既に報告されている様々な異種材料界面の反応物生成物分布の解析に適用した。最近特に要望の高くなった薄膜間の化学的挙動の解析においても有効であることを明らかにした。このような適用性の拡大は、高温材料ばかりでなく、室温近傍におけるリチウム電池、ニッケル水素電池の電極・電解質反応にも及んだ。更に水溶液系で有効なブルーベ線図を多元系に拡張し、<sup>18)</sup> 一般的な化学ポテンシャル図との比較を可能にし、複合酸化物の水溶液中での安定性を熱力学的に総合的な観点から考察する基盤を提供した。

#### 4.2 計算法の高度化に伴う諸問題

以上は最近の進展がもたらした良い効果であるが、新たな問題点も現出してきている。そのいくつかの課題を考えてみよう。

##### 4.2.1 多元系への応用

我々の経験では、ゴミ焼却炉排ガス処理、<sup>19)</sup> 核燃料再処理などへの熱力学データベースと化学平衡計算の適用において、多元系の熱力学が苦もなく適用できるようになった

ことは非常に大きな意味を持つ。このような多元系多相間化学平衡計算が可能になった後のデータの取り扱い、あるいはデータベースの意味を整理してみよう。

最初に問題となるのが、データの欠落である。データがなければ、化学平衡計算に用いられることもなく、当然計算結果にも出てこない。網羅性がよくなるほど、データベースに格納されていない化合物が存在することの障害が大きくなる。このため、推算をしてでも格納しておくことが重要な課題となる。

熱力学データベースに格納すべきデータとして、化合物の生成に関する諸量と、混合に関する諸量とがある。混合の性質を問題にするときには、ローカルな相平衡が問題となるのに対し、化合物の生成熱力学量を問題にするときには、他の多くの化合物との反応性を吟味することになるので、熱化学的ネットワーク性が重要となる。非常に安定な化合物は、多くの関連する反応に関与することになるため、その生成熱力学量の正確度がより重要となる。安定な化合物は、化合している元素間での強い化学結合をもっている。2元化合物、3元化合物の段階ですでに化学結合的に重要な組み合わせは現出しているの、4元系以上で新たに重要な結合が生じることは少ない。多くの場合、既知の化合物のデータと、当該化合物の出現状況から、熱力学データを推算できる場合が多い。

他方、混合というのは、同じ化学結合状態が相対的に変化していく過程と考えれば、多元系でもその重要度は変わらない。多元系においては、化合物形成のエネルギー効果と混合相形成のエントロピー効果が競合することになるが、いずれにしてもその絶対値は多元系になるほど小さくなっていくと考えてよいであろう。

現在の熱力学データベースは網羅性の観点から言えばまだまだ不十分である。それを補う方法として、化合物については、推算を併用する。固溶体の場合には、簡単な理想溶液近似でも、充分価値のある情報が得られる場合が多い。この二つを組み込んでおけば、化学計算法の進展に合わせたシステムとなると考えられる。

##### 4.2.2 水溶液系への適用と高温データについて

Pourbaix 線図は、室温近辺での電気化学にとって極めて重要であるため、精力的にデータの収集・評価が行われてきた。<sup>20)</sup> 但し、MALT データベースでは、水溶液データを格納していない。これは何故か？もともと、高温材料科学を前提にしていたので、取り組み順番として優先度が低かった。もう一つの理由として、計算法の発展に比較して、データの整備が遅れていると判断しているためである。例えば、室温でのデータはある程度整備され、多くの元素に対する Pourbaix 線図が構築されている。このような相平衡関係を再現するのであれば別に問題とすることはない。

CHDを用いれば、多元系のPourbaix線図を構築できるので、従来以上の適用範囲を保証することができる。但し、水溶液系では、希薄溶液と濃厚溶液では、その挙動が違い、更に室温から温度を上げていくと、イオン間平衡は大きく変化する。

濃厚溶液のデータがそろっている系は限られているので、多元系を扱うとき、実験値のある部分とない部分とが混在することになり、何らかの対策を施さなければならない。高温データの場合も似た状況にある。水溶液イオン種のデータは、 $H^+$ の生成エンタルピー、生成ギブズエネルギー、エントロピー、熱容量をゼロとする規約の下で取り扱われているので、温度変化を担うのは、エントロピーと熱容量になるが、狭い温度領域での急激な変化を表すために、熱容量は特異的な変化を示す。固体、気体の熱容量との大きな違いである。このような熱容量の温度依存性が導出されているイオン種は非常に限られている。

似たような状況として、高温での気相種の熱力学データをあげることができる。凝縮相と気相の化学平衡計算は手軽になったのに比し、気相種の熱力学データの蓄積が未だ不十分である。高温質量分析法の適用などで重要な化合物のデータは精力的に測定がされているものの、凝縮相に比べるとその網羅性はまだ低い。

#### 4.2.3 ダイオキシン問題

もっと象徴的な問題として、ダイオキシンの取り扱いをあげることができる。ダイオキシンおよびその毒性が注目されるに従い、熱力学データの集積も実験および推算の両面から行われた。このこと自身は喜ばしいことである。このようなダイオキシンの熱力学データ整備に我々の熱測定振興会がサポートできたことは大きな喜びでもある。

問題は、そのダイオキシンの熱力学データが、他の化合物データ総体に対してどのような意味をもつか？あるいはどのように使うべきかである。ダイオキシンに関する事態は、熱力学データばかりでなく我々の知的体系に対して新たな問題を投げかけている。ダイオキシンは毒性が極めて高いため、低濃度域での濃度測定が余儀なくされる。この時、毒性に関係しない化合物に対しては同様な精密測定がされることは無い。圧倒的な主成分である他の化合物についての情報は少ないものの、ダイオキシン関連化合物の極低濃度領域における増減の細かい情報が入手される。通常の科学的な状況からすれば、良くある話のひとつであるのかもしれないが、化学熱力学的ネットワーク性からみると特異的な様相が現出する。離れ小島の的にダイオキシン関連化合物がネットワークの中に入ってくる。ダイオキシンは、ゴミ焼却炉あるいは電炉の排ガス中で生成するとされている。前述のようにゴミ焼却炉排ガス中の重金属の化学形態の把握には化学平衡計算が有効性を示す。それではダイオ

キシン生成に対してはどうか？我々も既存の熱力学データベースとダイオキシン関連化合物を合わせて化学平衡計算を試みたことがある。何故計算をしたか？その理由のひとつに、G. Erikssonが同様な計算をして化学平衡計算の(限定的ではあるが)有効性を議論していたからである。G. ErikssonはSOLGASMIX後続のChemSageの開発者であるので、化学平衡計算法の利用価値を誇示するための格好な例として映ったのであろう。但し、我々の感想は全く逆であった。

化学平衡計算は、あらゆる化学反応が同等の早さで進行することを前提としている。逆にいえば、系全体を化学ポテンシャル的に均一にするメカニズムがあることを前提にしている。このような前提をもつ化学平衡計算によってダイオキシン関連化合物の存在量を種々の条件で計算すると、対応する条件下で採取した試料中のダイオキシンの挙動を再現することはできなかった。ダイオキシン生成には一酸化炭素で代表されるような還元雰囲気と銅などの触媒が必要とされているので、化学平衡計算の前提条件をクリアしていないのであろう。

それでは、ダイオキシン生成に対して全く熱力学的取り扱いができないのであろうか？

気相化学種間の反応ではないということは、金属等の固体表面上に存在する(油)膜中で生起している可能性を示唆している。つまり、気相中の主成分が維持している化学的環境からの直接的な影響を排除するような、離れ小島の的な化学環境(例えば、油膜の中)があり、その中で熱力学的平衡が維持されていると考えられる。離れ小島の的な環境が安定的に維持されるかどうかの判定には、化学平衡計算は有効であろう。ゴミ焼却炉中あるいは電炉排ガス中の酸素分圧、塩素分圧などの温度変化などは化学平衡計算で良く理解することができる。ある意味で2段階の階層構造になっている。熱力学はもともとフレキシブルな取り扱いが可能ないように発展してきた。極微量成分同士の平衡でも、主成分の動向全てを既知としなくても検討可能である。

本稿の主題からみれば、以上の例題は、データとそのデータを使う体系とは不可分であり、むやみにその不可分性を破り、想定されていない使い方をしてはいけないということになる。

## 5. エキスパートシステム

ひと頃、エキスパートシステムについての議論がはなやかだったが、熱力学の分野ではあまりこのようなシステムが発展したとは聞かない。熱力学があまりにも大きな体系であるので、簡単に手が出せないのかもしれない。他方で、大学における熱力学の講義が少なくなっているようである。このような時代になると、従来からある熱力学の体系特に

教育用に構築されている体系を、最近の利用形態の大きな進展を参考にして、よりコンパクトで効率的にすることも必要ではないかと思われる。

上で見てきたように、熱力学データベース構築者からすると、熱力学データはこのように扱ってほしいという要望がある以上に、このようには使ってほしくないという警告に似た感情ももっている。まだまだ、ノウハウが必要で、このようなノウハウをどのように人に伝えるべきか？どうシステム化するべきか？が、また更なる問題でもある。

このように考察してみると、熱力学データベースというのは単にデータの取り扱いだけの問題ではなく、熱力学をどのように使っていくかの極めて総合的な課題となっていることに驚かされる。

## 6. 発展の方向性

熱力学データベースを構築する上で参考にしてきたものとして、地形図情報の処理と仮名漢字変換ソフトなどがある。いずれもこの10年で大きな進展をしてきている。この二つと比較して、今後の熱力学データベースシステムの発展方向を考えてみたい。

地形図と熱力学との比較は **Table 1** に示した。最近の地形図情報の利用法の進展には目を見張るものがある。大きな駆動力となっているのは、航空機・人工衛星からの写真とGPSによる位置確認システムであろう。特に、緯度、経度、高度などを共通の測定方法で得られるようになったことの影響が大きいと思われる。これによって、従来から蓄積されてきた情報を一体化できるようになった。

熱力学データの導出でも、同じような新たな統一的な測定手法が現れないものかと夢想するが、当面現れるとは思えないので、従来通り、熱測定、蒸気圧測定、EMF測定など種々の測定技法を駆使するとともに、その評価に携わらなければならない。この評価を如何に効率よく少ない manpower で信頼性高く行うかがキーとなるであろう。考えておくべき点として次のことを挙げておく。

- 1) 異なる測定技法間の整合性なり、ネットワーク内での評価なり、重要な問題は、人間の手でしなければならない。効率的に行うためには、その他の作業をなるべく計算機上で行うべきであろう。
- 2) 状態図計算分野では、同じ Thermo-Calc などのシステムをつかい、担当する状態図を仕分けすることが行われている。データを入力するには、この方法は有効だと思われるが、1) で述べた高度な判断をするには、適していない。
- 3) 最近の Google などの検索エンジンの発展によって、大量情報処理技術が使えるようになってきた。このことは、実験事実 (ファクト) だけを格納し、検索する

システムから、更に高度な処理をするシステムへ進展できることを示唆している。CODATA 関連の本で、実際に NBS (現 NIST) が提示した熱力学データ実験値 (たとえば反応エンタルピー値) のリストには、ただ参考のためにリストに載せてあるだけで実際の評価段階ではもちいてはいない文献値の記載があり、この種の数が多いのに驚いた経験がある。評価とは、多くの情報の中から重要な情報を選びすぐることである。そうであるなら、どのような評価者がどの実験値を重視したかが記録されていれば、次の評価の時非常に便利である。Google などの検索エンジンでは、不特定多数の人がアクセスした回数やアクセスの関連性を蓄積していくのと比べれば、評価者の評価段階での作業を記録するのはそれほど難しくはないのではないか？

- 4) ファクトデータベースでは、新しい時系列で追加された情報を、加えていけばよいが、そのファクトデータベースがあることを前提にして、更新が必要なシステムを構築しようとすると、上にのべたようなファクトに重みをつけたものあるいは、ファクト間の相互関連をつけた情報が必要となる。
- 5) **Fig.2** には、CODATA がまとめた熱力学データの評価のフローを示した。<sup>21)</sup> 四角で囲ったところがファクトデータベースであり、○の部分で判断を下すべきところである。この○の部分も計算機上で展開できれば、かなりのシステムとなる。
- 6) 同様な更新が必要とされるシステムは世に多いが、似たような問題を抱えている。ファクトはたま一方であるのに対し、そのファクトから抽出した情報は、常に陳腐化される危険性がある。このような情報を上手に更新していくにはどうすれば良いか。実際に多くのひとが、ひとつの情報の更新をどのように (手作業でもよいが) おこなっているかを解析すれば、基本的には熱力学データ評価システムと同じことをやっていると推測される。分野が違うにしても、多くの人が同じようなことを同じようにやっているならば、計算機を用いて合理的に処理する技術はできそうである。

地形図情報の他に、もう一つ参考にしてきたのは、仮名漢字変換システムである。漢字のデータベースがあり、単語のデータベース、その用語法などを備えたソフトであり、ユーザーが自分のデータを登録したりできるなどは MALT と良く似ている。

ほぼ10年前に多田富雄の「免疫の意味論」を読んだときには正直衝撃的であった。免疫をスーパーシステムとして位置づけ、その様相をいろいろ議論するとともに、スーパーシステムというのはかなり一般的なコンセプトとして適用できると主張する。何がスーパーかという、自己再生

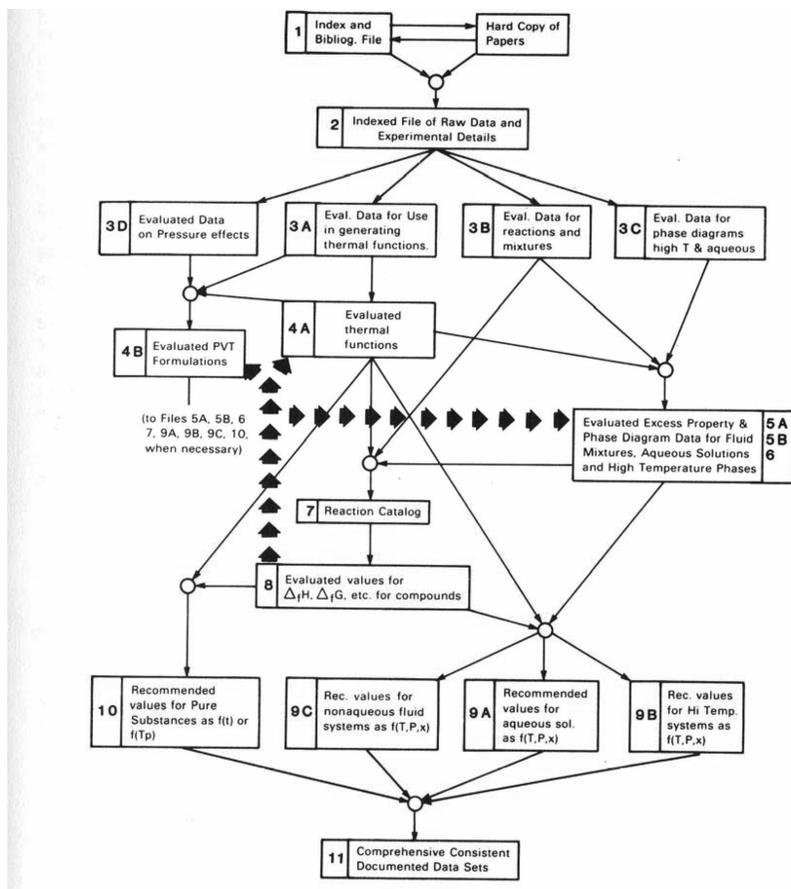


Fig.2 Flow diagram for a system for the preparation of critically evaluated chemical thermodynamic data.<sup>21)</sup>

産性など時間的に発展する（逆に自死する）メカニズムを持っているかだという。類似の例として言語を挙げている。それでは、熱力学は？熱力学データベースシステムは？と問いたい気持ちになる。言語と熱力学との相互比較、それとのスーパーシステムとして特徴などは、とても興味深いテーマであり、書き始めると、とりとめもなく続く可能性があるの、ここでは控えることとする。

熱力学データベース活動を開始するに当たり、20年前に熱力学データの利用体系について調査をし取るべき道を探ったことがあるが、そのときから比べれば、地形図情報も仮名漢字変換ソフトも飛躍的に発展した一方で、熱力学データベースの方は、20年前に思い描いたものから大きくはずれることなくここまでたどり着いたという感が強い。

20年前に夢見た他の物性との連動、特に拡散データとの統合による物質挙動の解析システムからはまだほど遠い。これらの道を遠望するとともに、我々のシステムも役割を終える時期がくることを念頭におき、再生のための種でも蒔いておきたい思いに駆られる。

## 謝 辞

熱力学データベースMALTグループとして、今回熱力学データを測定する側の日本熱測定学会より学会賞を賜ることになり、大きな喜びとするところである。ここに関係各位に厚く謝意を表する。特に関集三先生には、熱測定振興会においていつも激励をして頂き厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 横川晴美, 熱測定 **12**, 144 (1985).
- 2) 横川晴美, 山内 繁, 熱測定の進歩 **4**, 19 (1986).
- 3) 横川晴美, 「新熱分析の基礎と応用」 232 (1989).
- 4) 横川晴美, 新熱測定の進歩 **1**, 22(1990).
- 5) 横川晴美, 新熱測定の進歩 **1**, 125(1990).
- 6) 横川晴美, 熱測定 **23**, 70 (1996).
- 7) 横川晴美, 熱物性 **14**, 215 (2000).
- 8) 横川晴美, まてりあ **35**, 1025 (1996); **35**, 1133 (1996); **35**, 1250 (1996); **35**, 1345 (1996).

- 9) H. Yokokawa, S. Yamauchi, and T. Matsumoto, *CALPHAD* **26**, 155 (2002).
- 10) H. Yokokawa, *J. Phase Equilibria*. **20**, 258 (1999).
- 11) H. Yokokawa, "Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Zirconia Based Ceramics, in Zirconia Engineering Ceramics: Old Challenges - New Ideas", ed. Erich Kisi, Trans Tech Publications, p.37 (1998).
- 12) H. Yokokawa, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 581 (2003).
- 13) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, "The NBS tables of chemical thermodynamic properties Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units", *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol.11, supplement No.2 (1982).
- 14) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Solid State Chem.* **94**, 106(1991).
- 15) H. Yokokawa, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, and M. Ishikawa, *Solid State Ionics* **113-115**, 1 (1998).
- 16) H. Yokokawa, K. Yamaji, T. Horita, and N. Sakai, *CALPHAD* **24**, 435 (2001).
- 17) 松本隆史, 横川晴美, 熱測定 **19**, 170 (1992).
- 18) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 388 (1990).
- 19) 占部武生, 横川晴美, 廃棄物学会論文誌 **1**, 10 (1990).
- 20) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford (1966).
- 21) D. Garvin, V. B. Parker, and H. J. White, Jr., "CODATA Thermodynamic Tables Selections for Some Compounds of Calcium and Related Mixtures: A Prototype Set of Tables", Hemisphere, Washington (1987).

## 要 旨

熱力学データベースMALTの構築に携わってきた経験を基にして、熱力学データベースならびにデータベースに格

納されている熱力学データの利用システムに関するいくつかの問題について議論した。緩やかに相互に関連づけられている熱化学データの評価法およびこれらのデータを使って化学平衡計算あるいは化学ポテンシャル図構築を行うことに焦点を置いた。特に強調した点は、このような一般化されたソフトを、ある重要な化合物のデータが欠落している系に適用する場合の可否についてである。網羅的なデータが完全に用意できないとき、熱力学データ使用のノウハウと熱力学データベースをどう結びつけるかを考察した。



横川晴美 Harumi Yokokawa  
(独) 産業技術総合研究所エネルギー技術  
研究部門, AIST, TEL. 029-861-4254,  
FAX. 029-861-4540, e-mail: h-  
yokokawa@aist.go.jp  
研究テーマ: 材料熱力学, 固体酸化物形  
燃料電池  
趣味: 読書



山内 繁 Shigeru Yamauchi  
早稲田大学人間科学学術院, Waseda  
University, TEL. 04-2947-6787, e-mail:  
s\_yamauchi@waseda.jp  
研究テーマ: 高齢者・障害者のための支  
援機器の開発と普及のための政策研究  
趣味: 読書 (古典からテクノスリラーま  
で)



松本隆史 Takafumi Matsumoto  
科学技術社, Kagaku Gijutsu sha, TEL.  
03-3815-8163, FAX. 03-3815-8489, e-  
mail: matsumoto@kagaku.com  
研究テーマ: 線形代数, 最適化理論  
趣味: 読書, 旅行