

科学技術におけるデータベースの役割(10)

Role of Databases for Science and Technology (10)

馬場 哲也*

Tetsuya Baba

1. 物質・材料の熱特性に関するデータ

本講座に対して「科学技術におけるデータベースの役割」という広い題目を設定し、「データベース」という用語から直接連想される内容のみならず、物性値の定義や統計力学による解釈、計量標準に基づく不確かさ評価などの話題を取り上げてきた。第10回の節目にあたり「科学技術におけるデータベースの役割」を書き続けていく趣旨と、連載の構成を整理させて頂きたい。

初回に述べたように「データベース」は科学技術に限定されず極めて広い概念であるが、「熱物性に関するデータベース」は物質・材料の熱伝導率、比熱容量、熱膨張率などの熱物性値を収録し、機器の熱設計等に用いる技術的な用途が主体であると思われる。水や冷媒の熱力学性質の状態式やその数値表が典型的な例とである。

一方、科学の基本は法則が実験データに基づいて導出されていることにある。ケプラーの3法則がチコ・プラエの精密な天体観測データから導出されたことは初回に述べた。今日のオープンサイエンスにおいては高エネルギー加速器施設が生み出すデータ、巨大な天体望遠鏡による観測データ、地球観測データ、遺伝子情報などに関しては、装置や計測値を保有・管理する機関・研究者にとどまらず、広く科学技術コミュニティに公開し、データの創出・保有とその解析・考察を組織・個人の壁を越えて行うことが指向されている。

一般的に熱物性値は計測器から得られる信号に直接比例した値が観測されるのではない。試料の一部をパルス加熱するなどの非定常法による場合は、時系列温度変化

が信号として観測される。熱物性値は熱拡散方程式の解析解中のパラメータとして現れ、時系列温度変化信号を最も良くフィッティングする値として決定される。

この解析は熱拡散方程式の成立を前提としており、電子やフォノンなどの熱の担体の平均自由行程より短い距離や、熱の担体の緩和時間より短い時間の現象には適用できない[1]。そのような場合は「熱物性値」が定義され導出される以前の段階に遡り、観測された時間応答信号全体の形状の考察が必要となる。

2. 熱拡散方程式

2.1 ランダムウォークと拡散方程式

本講座の第5回で述べたように微粒子のブラウン運動は Einstein により考察され [2]、ランダムウォークモデルにより記述される。Perrin による粒径の揃った微粒子のブラウン運動の測定により実証されている[3]。数学的にはウィーナー過程として定式化され、非平衡統計力学において基盤的な位置を占めている[4]。

電子などの荷電粒子において電荷（素電荷）は一定値であり、原子、分子、電子の質量が保存されるのに対して、熱は電子・フォノンなどの熱担体相互で授受されるときともに、力学エネルギー、電気エネルギーから熱への変換や熱から力学エネルギー・電気エネルギーへの変換が可能なので、熱だけに対するの保存則は成立しない。従って、熱の輸送は電荷や質量の輸送と比較すると複雑であり、筆者の知る限りでは非平衡統計力学の教科書には熱担体の統計による熱拡散方程式の明確な導出は記述されていない [1], [5-9]。

2.2 Fourier の実験と熱の解析の理論

熱拡散方程式は Fourier によって提示された [10]。Fourier は鉄製の棒、円環、球、を試料とし、それらの数カ所を開けた穴に水銀をみたして温度計を挿入し、試料の一部分を燈火によって加熱した後の温度変化や定常状態に達した後の温度分布を測定した [11]。

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門 名誉リサーチャー
〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第3
Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba Central 3, 1-1-1, Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, JAPAN
FAX: 029-861-4236, E-mail: t.baba@aist.go.jp

Fourier は定常状態の実測データから、試料中を流れる熱流の密度は温度勾配に比例することを帰納し、その比例係数として熱伝導率（Fourier は内部熱伝導率と名付けた）を定義した。

$$\vec{q}(x, y, z, t) = -\Lambda \cdot \text{grad}(T(x, y, z, t)) \quad (1)$$

ここで $T(x, y, z, t)$ と $\vec{q}(x, y, z, t)$ はそれぞれの場所・時刻における温度と熱流密度ベクトル、 Λ は熱伝導率テンソルである。

この式は温度勾配や温度変化があまり大きくない場合に限定して成立する現象論的近似式である。

試料内部での熱の発生や吸収は無く熱量は保存されるとして熱に関する連続の式を仮定すると、

$$\frac{\partial Q(x, y, z, t)}{\partial t} + \text{div}(\vec{q}(x, y, z, t)) = 0 \quad (2)$$

(2)式に(1)式を代入して整理すると、線形の範囲では

$$\text{div}(\Lambda \cdot \text{grad}(T(x, y, z, t))) = C \cdot \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (3)$$

と熱拡散方程式が導かれる。 C は体積熱容量である。

熱伝導・熱拡散が等方的で、熱伝導率テンソル Λ がスカラー λ 、熱拡散率テンソル K がスカラー α により表される場合 ($K = \Lambda/C$, $\alpha = \lambda/C$),

$$\alpha \cdot \Delta(T(x, y, z, t)) = \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (4)$$

ここで演算子 Δ はラプラシアンである。

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5)$$

加熱により材料が膨張や収縮する場合には熱エネルギーは力学エネルギーと相互に変換し、熱電材料においては熱エネルギーと電気エネルギーが相互に変換するので、熱量の連続の式 (2) は成立しない。

熱力学の第1法則は、熱、力学エネルギー、電気エネルギーなどの全てのエネルギーの和が保存することを述べている。

以上のように熱拡散方程式は、古典力学のニュートン方程式や量子力学のシュレディンガー方程式、などの基本的な物理法則から統計力学を介して演繹的に導出されてはならず、実験的に検証されるべき現象論的近似式と位置付けられる。

2.3 熱拡散方程式の実験的検証

物質は容器に閉じ込めることにより、電気は絶縁することにより、外界から完全に遮断し総和不変に保つことができる。それに対して、室温の

緻密な固体の熱伝導率は $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程から $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の範囲に限られ、また真空下においても放射による熱移動が存在するため、完全な断熱は不可能である。

熱物性値のなかでも、エンタルピー、比熱容量、相転移温度、相転移潜熱などの平衡性質に帰着される量に関しては精密な測定データが集積されているが、輸送性質の精密測定は困難であって測定法の違いや測定機関毎のばらつきが大きく、確からしいと考えられる値が時代とともにシフトしていくことさえ見られた。

このような状況において熱拡散方程式の妥当性を検証する研究は極めて少ない。レーザフラッシュ法の温度応答曲線を解析式でフィッティングすることにより熱拡散率などの物性値を算出する手法や、超高速レーザフラッシュ法による試料の反射率応答信号に熱拡散方程式の解析解をフィッティングさせて薄膜の熱拡散率などを求める手法が、視点を変えると「熱拡散方程式の適用範囲」を検証しているとみなせる。

2.4 レーザフラッシュ法の温度応答と熱拡散方程式

フラッシュ法による熱拡散率測定技術は1961年に米国放射線防御研究所のParker博士により考案され実用化された [12]。測定原理を図1に示す。図1左上に示されるように厚さ数 mm の平板の片側を均一なパルス光により加熱し一次元熱拡散による平板の裏側の温度上昇を観測する。平板の厚さ方向の温度分布は図1右上のように変化し、平板裏面の温度は図1左下のように変化する。均質な試料を外部と断熱された状態で測定した場合には、熱拡散率を温度上昇の最大値の半分に達するまでの時間（半値時間 $t_{1/2}$ ）と試料の厚さ d から次式により熱拡散率が算出される [12, 13]。

$$\alpha = \frac{d^2}{\tau_0} = 0.1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (6)$$

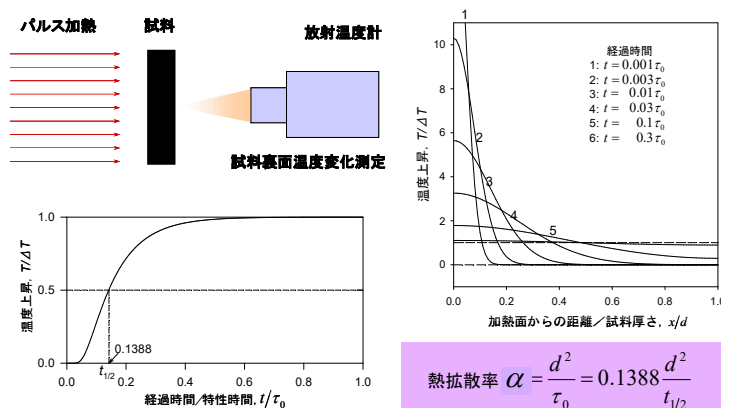


図1 レーザフラッシュ法による熱拡散率測定技術

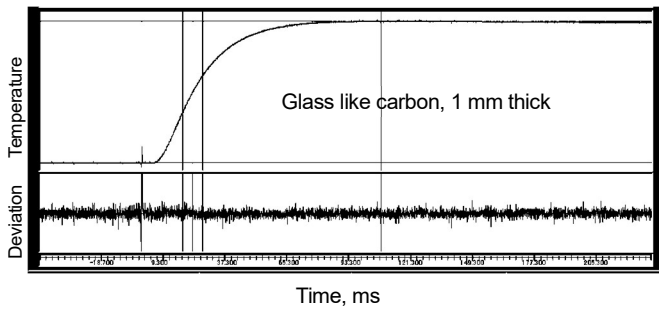


図2 レーザフラッシュ法により厚さ 1mm の円板状ガラス状炭素を測定したときの温度上昇の時間変化（上側），および熱拡散方程式に基づく解析式からの信号の偏差を5倍に拡大して下側に表示した

ここで τ_0 は平板の厚さ方向の熱拡散の時定数である。1980年代にレーザ技術，測温技術，信号処理技術，デジタル化技術が飛躍的に発展し，測温は熱放射の検出による非接触計測（それまでは細い熱電対による接触測温），電氣的に増幅された信号を A/D 変換してデジタル化する技術（1960年代初頭はオシロスコープの画面を撮影し，定規により $t_{1/2}$ を読み取り）が主流となった。その結果パルス加熱後の温度応答を十分速い時間分解能で優れた S/N 比で測定し，温度応答信号を広い時間範囲で熱拡散方程式に基づく理論曲線とフィッティングする技術が開発された [13, 14]。この方法により熱拡散率を小さい不確かさで決定できるようになった。

視点を変えると，残差が小さいことは熱の移動を拡散方程式で記述することの妥当性を証明していることになる。図2に示されるように，ガラス状炭素の温度応答は熱拡散方程式の解析解によって，非常に小さい残差でフィッティングされ，熱拡散方程式成立の根拠となるデータとして位置付けられる。

2.5 薄膜の温度応答と熱拡散方程式

レーザフラッシュ法により mm オーダーの材料については室温以上の温度におけるミリ秒より長い時間での熱の移動が拡散方程式に従うことが実証されたが，ナノメートル～マイクロメートルのピコ秒～ナノ秒での「熱」の移動が拡散方程式に従うことの実験的検証はなされていなかった。産業技術総合研究所ではレーザフラッシュ法に，ピコ秒パルスレーザによる加熱技術，サーモフレクタンス法による測温技術を導入し，超高速レーザフラッシュ法（裏面加熱・表面測温配置パルス光加熱サーモフレクタンス法）を開発し，厚さ 100nm の金属薄膜の膜厚方向のエネルギー移動を観測した。[15-17]。

図3にパイレックスガラス基板上に厚さ 70nm, 100 nm, 200 nm の3種類の膜厚のモリブデン薄膜を成膜し

た試料の測定結果を示す。観測された温度応答曲線の時間スケールは，厚さ 1mm の試料に対するレーザフラッシュ法(図2)より1億倍程度速いが，両者の形状は相似である。3試料の厚さの比が $1 : \sqrt{2} : 2\sqrt{2}$ であるのに対して，半値時間 $t_{1/2}$ の比は，ほぼ $1:2:8$ であり，拡散方程式に従う応答として理解される。

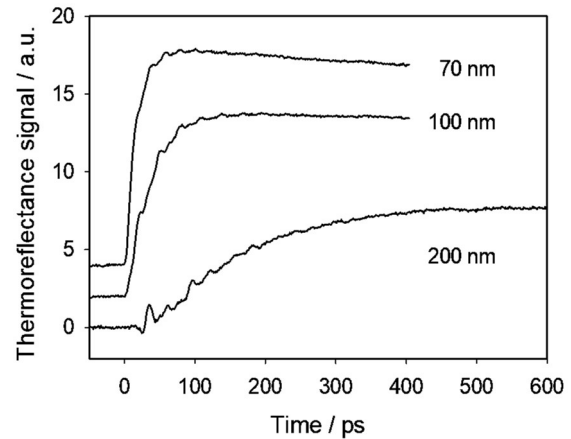


図3 超高速レーザフラッシュ法により観測された膜厚 70 nm, 100 nm, 200 nm のモリブデン薄膜の時間応答信号 [17]

3. 熱拡散方程式からの乖離

3.1 低温での超高速レーザフラッシュ法

産業技術総合研究所においては，試料を液体ヘリウム温度まで冷却可能な冷凍機を備えた超高速レーザフラッシュ法による薄膜熱物性測定装置が開発された。この装置により，酸化マグネシウム基板上にスパッタリング法で成膜された膜厚 90nm の白金薄膜が基板側から加熱して表面を測温する配置のもとで測定された [18]。前述のように室温での測定では熱拡散方程式に従う時間応答が観測されるが，測定温度が低下するとともに時間応答は熱拡散方程式に基づく解析解とは乖離する。

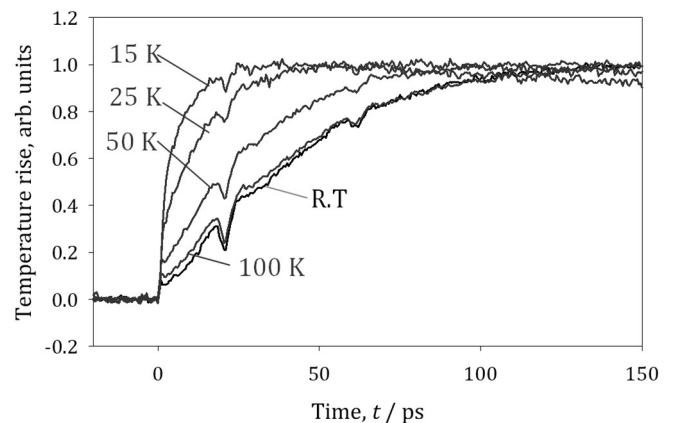


図4 試料温度を 15 K, 25 K, 50 K, 100 K, 273 K とし超高速レーザフラッシュ法により観測された膜厚 90 nm の白金薄膜の時間応答信号 [18]

4. 共有データとしての応答関数

4.1 パルス加熱後の温度応答信号

レーザフラッシュ法や超高速レーザフラッシュ法などの非定常測定においては、直接観測される信号は図2, 図3, 図4のようなパルス加熱後の時間応答信号である。これらの信号を、試料の積層構造や熱物性値を仮定したモデルに基づく応答と比較することにより測定対象の熱的特性が定量的に決定されてきた [19-21]。熱拡散方程式を仮定した場合の解析解により小さい偏差でフィッティングできた場合には測定対象内のエネルギー移動は熱拡散方程式に従うと認識され、熱物性値を算出できる。超高速レーザフラッシュ法による白金薄膜の温度応答など熱拡散方程式に基づく解析解によるフィッティングが困難な場合には、より一般的な物理モデルにより観測信号を解釈することとなる。

最も重要なのは、観測信号と解析を分離することである。十分に同定された試料を標準化された装置を用いて定まった手順で測定した信号は客観的な情報であり解析や解釈を行う以前に、それ自体として共有すべきデータである。白金薄膜を低温まで測定した論文 [18] において応答曲線は普遍的なデータとみなせるが、その時点での考察に基づく物性値は暫定的な位置付けとなる。

4.2 熱拡散方程式の成立範囲を検証するデータベース

本稿 2.2 において Fourier が熱拡散方程式を導出する際に現象論的な経験式（熱伝導の Fourier の法則）と普遍的ではない近似（熱に関する連続の式）に依存していることを述べた。熱拡散方程式の成立範囲は実験的に検証可能であり、レーザフラッシュ法や超高速レーザフラッシュ法の応答信号の形状と熱拡散方程式のインパルス応答関数との精密な比較により評価できる [21]。

産業技術総合研究所によって開発・公開されている分散型熱物性データベースでは超高速レーザフラッシュ法により観測された時間応答信号を収録しており、本稿で述べた広義のデータベースの先駆けとなっている [22]。

5. グリーン関数, 応答関数, 時間相関関数

5.1 グリーン関数とインパルス応答関数

レーザフラッシュ法および超高速レーザフラッシュ法は試料を均一にインパルス加熱した後の温度応答を観測しており一次元の熱拡散として解析される。

物体を局所的にパルス加熱した後の温度分布の時間変化は熱拡散方程式の特殊解であるグリーン関数により表される。グリーン関数は境界のない無限空間での定義

が基本でガウス関数（正規分布関数）により与えられる。断熱境界, 等温境界, 熱浸透境界が存在する場合には偏微分方程式の一般的な解法のひとつである鏡像法により, ガウス関数の一次結合により表される。レーザフラッシュ法や超高速レーザフラッシュ法により試料をインパルス加熱した後の温度応答は, 観測可能な表面や裏面におけるグリーン関数の値である。

産業技術総合研究所ではインパルス加熱後の表面パルス加熱, 裏面パルス加熱後の平板の表面温度変化, 裏面温度変化を行列表示し「応答関数行列」として定義し, そのラプラス変換を「伝達関数行列」とし, 平板のカスケード接続を計算するための「四端子行列」を導入することにより, インパルス加熱後の多層平板や傾斜機能材料の温度応答の系統的解析を行った [23]。

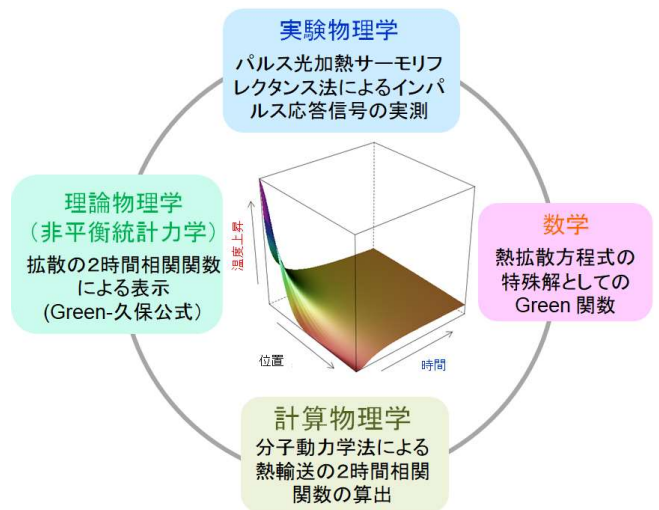


図5 インパルス加熱後に観測される温度応答信号の数学の Green 関数, 理論物理学・計算物理学の時間相関関数との対応

5.2 統計力学の時間相関関数と応答関数

前項は数学の偏微分方程式でのグリーン関数, 制御工学, 電気回路理論などで使われる応答関数として説明したが, 統計力学では用語の定義が異なっているので注意が必要である。

微粒子や電子の拡散係数が粒子速度の時間相関関数の積分により定義されることは本講座第8回, 第9回において述べた。統計力学においては時間相関関数がインパルス応答関数に対応することが示されている [1, 5-9]。この場合のインパルス応答関数は前項の表面・裏面で定義される工学的定義の応答関数ではなく, 偏微分方程式のグリーン関数と対応させるべき量である。統計力学の「線形応答理論」では, インパルスの外場, 外力に対する応答を「応答関数」, ステップ的な外場, 外力に対

する応答を「緩和関数」と定義している。外部電場による電子系の巨視的応答が「中野・グリーン・久保公式」で表されるのは線形応答理論の典型的な例である[5]。電子の拡散係数が電子の時間相関関数により記述され、電子の拡散係数と電子の易動度が揺動散逸定理（Einsteinの式）で関係づけられることから電気伝導率を導出している。

6. 本稿のまとめ

6.1 熱の統計力学の課題

熱が巨視的には拡散方程式に従う実験事実について述べたが、統計力学から熱拡散方程式を導くには下記の熱と、微粒子や電子との本質的相違が立ちはだかる。

1. 不生不滅である熱素は存在せず、個々の熱の担体が運ぶ熱量は保存しない。
2. 電子などの荷電粒子は電場で、微粒子は重力で直接力を与えることができるが、熱に直接力をかけて動かすことはできず、易動度が定義できない。
3. 熱力学の第一法則によれば「熱量の保存」は保証されず、力学エネルギー、電気エネルギー、熱を含む全エネルギーの和が保存する。従って熱に関する連続の式は一般的には成立しない。

6.2 熱輸送の統計力学を支えるデータセット

パルス光加熱による時間応答信号は均質なバルク材料や室温以上の金属薄膜を測定した場合には上記のように熱拡散方程式によりフィッティングされるが、白金薄膜を低温で測定した場合には熱拡散方程式では説明できない。このような実験結果をどのように解釈するかは今後の研究課題であり、時間応答曲線をデータベースに収録して研究コミュニティで共有することが新しい物理学を築いていくための礎となると考える。

6.3 熱輸送の統計力学の構築

測定技術の進歩により短距離の短時間でのエネルギー輸送を表す時間応答信号の観測が可能となった。この時間応答信号が熱拡散方程式に基づく解析解から乖離する場合には、熱拡散率・熱伝導率などの比例係数だけで現象を記述することはできず、電子やフォノンなどの個々の担体の拡散や担体間のエネルギー交換のダイナミクスを考察することが必要となる。

応答信号の解析には理論物理学のみならず、分子動力学法による時間相関関数の算出や、データ科学を始めとする統計学的手法の活用が期待される。

- [1] D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical mechanics", Oxford University Press, 1965, pp.249-251.
- [2] A. Einstein, Annalen der Physik, 17(1905), 549-560.
- [3] M. J. Perrin, Annales de Chimie et de Physique 8 (1909), translated to English by F. Soddy (London, 1910).
- [4] 大平徹, "確率論講義ノート - 場合の数から確率微分方程式まで -" (森北出版株式会社, 2017), pp.100-167.
- [5] 戸田盛和, 久保亮五, 統計物理学, (岩波書店, 1978) .
- [6] 鈴木増雄, 統計力学, (岩波書店, 1994) .
- [7] 早川尚男, 非平衡統計力学, SGC ライブラリ 54 (サイエンス社, 2007) .
- [8] N. G. Van Kampen, "Stochastic Processes in Physics and Chemistry", (North-Holland Personal Library, 2007).
- [9] R. Zwanzig, "Nonequilibrium Statistical Mechanics", (Oxford University Press, 2001).
- [10] B. J. Fourier (編者: ガストン・ダルブー, 訳者: 竹下貞夫), "熱の解析的理論" (大学教育出版, 2005) .
- [11] 吉田晴代・高田誠二, 科学史研究, 第II期 26-161(1968), 13-23.
- [12] W. J. Parker, et. al., Journal of Applied Physics, 32 (1961), 1679.
- [13] T. Baba, A. Ono, Measurement Science and Technology 12 (2001), 2046-2057.
- [14] A. Cezairliyan, T. Baba, R Taylor, International Journal of Thermophysics 15 (2), 317-341.
- [15] N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono, Japanese Journal of Applied Physics, 38 (1999), L1268.
- [16] N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono, Measurement Science and Technology, 12 (2001), 2064.
- [17] T. Baba, N. Taketoshi, T. Yagi, Japanese Journal of Applied Physics, 50 (2011), 11RA01.
- [18] F. Nakamura, N. Taketoshi, T. Yagi, T. Baba, Measurement Science and Technology 22 (2010), 024013.
- [19] T. Baba, 1985 "Thermophysical property measurement of solid materials by optical methods", Progress in Heat Transfer Vol.3, Chap. 2 (Yokendo, ed. JSME) , (2000), 163-227
- [20] T. Baba, Proc. 17th Japanese Symp. Thermophysical Properties, (Tsukuba, 1996), 379-382.
- [21] T. Baba, Japanese Journal of Applied Physics, 48 (2009), 05EB04.
- [22] <https://tpds.db.aist.go.jp/>
- [23] 馬場哲也, "応答関数法による傾斜機能材料熱物性の解析", 熱物性, 1993, pp14 - 19.