

科学技術におけるデータベースの役割(5)

Role of Databases for Science and Technology (5)

馬場 哲也*

Tetsuya Baba

1. 熱物性値の定義について

本講座の第2回の「2. 材料固有の量と測定法に依存する量」において、

均質な材料に対しては、熱伝導率、比熱容量、熱膨張率などの代表的な熱物性値は科学技術の多くのコミュニティで共有される普遍的な定義により定められている。

と述べた。

しかしながら、これらの定義は「計量標準における基本量に関する論理的で厳密な定義の水準」には達していない。本稿においては、熱エネルギーの蓄積と輸送に関わる熱物性値である、熱容量、熱伝導率、熱拡散率に関する物理学的・計量学的な定義について再考したい。

2. 微粒子の拡散

静止した水面に墨汁を一滴たらすと、落下位置の黒色の領域が広がっていく。この現象を顕微鏡で観測すると墨汁の粒子がランダムに運動していることがわかり、ブラウン運動として知られている。これは墨汁の粒子に熱運動している水分子が衝突することによる位置と運動量の揺らぎとして理解される。位置および運動量の揺らぎの方向はランダムであって、ある時刻に左から右に移動したとき、次にどの方向に移動するかは全く予測できない。ここで重要な点は墨汁全体としては時間とともに存在する領域が拡散していくが、個々の墨汁粒子に注目すると、「粒子は濃度が薄い側に行きやすく、濃い側には行きにくい」ということでは全く無い点である。

粒子の拡散は熱の出入りや温度変化を伴わない状態でも実現し、墨汁が狭い領域にあるより広がっている方

が全体のエネルギーが小さくなるからではない。この現象の本質は「エントロピーの増大」である。

水より密度の大きい粒子が重力により沈降する現象においては、重力が粒子を下方に引っ張り、摩擦力と平衡した時点で下方への等速度運動となるので、上記の拡散現象とは異なっている。この現象は駆動力に対する流れの線形応答の一形態として理解される。

重力による沈降は水と粒子の力学的エネルギーが減少する方向に進み、沈降による失われる粒子の位置エネルギーは粒子および周辺の水の熱エネルギーにて変換され、系全体が断熱されていれば系全体の温度は（ごくわずかに）上昇する。この現象の本質は「力学エネルギーの熱への変換」である。

以上のような粒子の沈降とブラウン運動による粒子の拡散との間に定量的関係が成立することが、アインシュタインにより導かれた。以下にアインシュタインの式を示す [1, 2]。

$$D = \mu kT \quad (1)$$

ここで、 D は粒子の拡散係数で単位は m^2s^{-1} である。

μ は重力など（例えば荷電粒子であればクーロン力でもよい）の駆動力（単位:N, Newton）による移動度（易動度ともいわれる：単位: $\text{m s}^{-1} \text{N}^{-1}$ ）である。

この研究は分子の実在を証明するとともに、非平衡統計力学において普遍的に成立する「揺動散逸定理」の最初の例を提示したものである。すなわち、粒子の拡散は分子の熱運動によって生ずる「揺動」であり、沈降による力学エネルギーの熱エネルギーへの変換は、（有効に使えるはずの）エネルギーの「散逸」であり、両者の普遍的関係を表す一例と位置づけられている。

ブラウン運動する粒子は分子の熱運動を顕微鏡と肉眼で観測可能な空間スケール・時間スケールに平均化（粗視化）してミクロの世界をマクロな世界から認識するための橋渡しの役割を果たしている。

* 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 研究戦略部
〒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

3. 原子・分子の拡散

観測対象の微粒子が小さくなくても、基本的にはブラウン運動と同様の考察が可能である。水などの液体に浮遊している径がナノメートルのオーダーの粒子にも適用でき、溶媒中の溶質分子であっても空間スケールを小さくし、時間スケールを短くして考察すれば同様に考察することができる。逆に時間スケールは長くなるが固体中の不純物拡散も同様である。

これらの拡散現象はランダムウォーク(酔歩)モデルにより理解できる。自分の進むべき方向を認識できないほど酩酊した人が、よろよろ歩いては止まり、また歩いて止まるとき、進む方向は立ち止まる前に歩いていた方向とは何の関係もなくランダムだと考えられる。このような過去の履歴に影響されない確率過程は Markov 過程とよばれる。

流体中の分子拡散や固体中の原子拡散もランダムだと考えることができ、時間 Δt に距離 Δl 移動し、そのあとの進行方向はランダムであるとする。粒子が最初に存在する位置を原点 $(0,0,0)$ とする 3 次元座標を考えると、時刻 t における粒子の座標 $(x(t), y(t), z(t))$ は正規分布 (Gauss 分布) をなし、それぞれの平均値 (期待値) は下記のように全て 0 となる。

$$\langle x(t) \rangle = \langle y(t) \rangle = \langle z(t) \rangle = 0 \quad (2)$$

一方、粒子の位置の 2 乗の期待値は各方向について、

$$\langle x(t)^2 \rangle = \langle y(t)^2 \rangle = \langle z(t)^2 \rangle = \frac{1}{3} t \cdot \frac{(\Delta l)^2}{\Delta t} = 2\delta t \quad (3)$$

この値は時刻 t における粒子の各方向の位置を表す正規分布の分散を表しており、従って、時刻 t において粒子が位置 (x, y, z) に存在する確率は次式で表される。

$$p(x, y, z, t) = \frac{1}{(4\pi\delta t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4\delta t}\right] \quad (4)$$

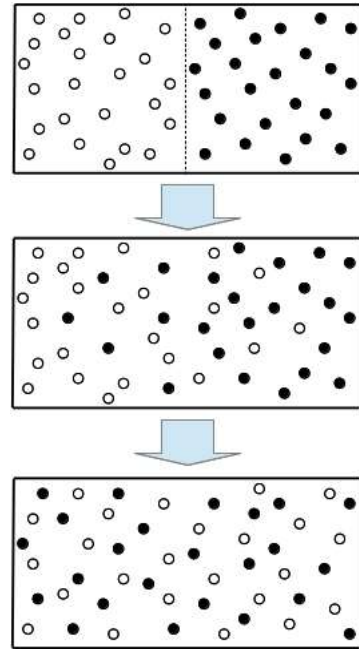
一定体積 V 中の N 個の粒子がある場合の粒子の数密度 (単位体積の粒子数) を $n(x, y, z, t)$ と表示すると、

$$n(x, y, z, t) = \frac{N}{V} p(x, y, z, t) \quad (5)$$

粒子流ベクトルを $\vec{j}(x, y, z, t)$ と定義すると、拡散に関する Fick の法則は、

$$\vec{j}(x, y, z, t) = -D \cdot \text{grad}(n(x, y, z, t)) \quad (6)$$

ここで D は粒子の拡散係数テンソルである。



はじめは仕切りを入れ、物質 A と物質 B (共に液体) が混じらないようにしておく。

仕切りを取ると、左側の物質 A の分子 \circ と右側の物質 B の分子 \bullet とがお互いに拡散し、最終的に均質になる。

図1 物質の拡散

物質の保存則 (連続の式) が常に成立するので

$$\frac{\partial n(x, y, z, t)}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}(x, y, z, t)) = 0 \quad (7)$$

(7)式に(6)式を代入して整理すると、

$$\text{div}(D \cdot \text{grad}(n(x, y, z, t))) = \frac{\partial n(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (8)$$

となり、粒子の拡散方程式が得られる。

拡散が等方的で拡散率テンソル D がスカラー D により表される場合、

$$D \cdot \Delta(n(x, y, z, t)) = \frac{\partial n(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (9)$$

ここで演算子 Δ はラプラシアン (下記) である。

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (10)$$

拡散が等方的で拡散係数がスカラーである場合について x 方向の一次元拡散を考えると

$$j_x(x, t) = -D \cdot \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (11)$$

粒子の数密度は、

$$n(x) = \frac{N}{V} \cdot p(x) = \frac{N/V}{\sqrt{4\pi\delta t}} \exp\left[-\frac{x^2}{4\delta t}\right] \quad (12)$$

このとき、

$$\frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \left[-\frac{1}{2\delta t} + \frac{x^2}{4(\delta t)^2}\right] n(x, t) \quad (13)$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2t} + \frac{x^2}{4\delta t^2} \right] n(x,t) \quad (14)$$

従って

$$\delta \cdot \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} \quad (15)$$

となり、Fick の法則で導入され拡散方程式を記述する拡散係数 D は、ランダムウォークの考察における(3)式において導入した δ と一致する。

$$D = \delta = \frac{1}{6} \frac{(\Delta l)^2}{\Delta t} \quad (16)$$

4. 揺動散逸定理

以上は系が一定温度の熱平衡状態にあり、粒子や原子・分子に外部から力が働かない状態での考察である。溶媒より密度の大きい粒子の場合には重力による沈降が生じる。始めに静止していた真空中の粒子は重力のもとで等加速度運動を行う。流体中では摩擦抵抗により等速で落下し、その速度 v_d は外力 F に比例し、比例係数 μ は移動度である。

$$v_d = \mu \cdot F \quad (17)$$

粒子の質量を m 、粒子と流体との摩擦係数を ξ とすると外力 F が z 方向に働いたとすると、粒子の位置を z として下記の運動方程式が成立する。

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = F - \xi \frac{dz}{dt} \quad (18)$$

等速 v_d になったとき左辺は0であるから、

$$F = \xi \cdot v_d \quad (19)$$

この式を(17)式と比較すると、移動度は摩擦係数の逆数であることがわかる。

$$\mu = 1/\xi \quad (20)$$

粒子密度を n とすると定常状態での流れは次式により表される。

$$j_d = n \cdot v_d \quad (21)$$

粒子の体積を、粒子の密度を ρ_p 、流体の密度を ρ_f 、重力加速度を g とすると外力は粒子にかかる重力から浮力を引いた値であるから $F = (\rho_p - \rho_f) \cdot V \cdot g$ である。

なお、ここでは浮力を揺動力に含めるか、上記のように重力から浮力を引いた値を外力とするかについては厳密な考察には立ち入らないこととした。

外力 F のもとでの粒子の拡散方程式は、

$$D \cdot \frac{\partial^2 n(z,t)}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (\mu \cdot F \cdot n(z,t)) = \frac{\partial n(z,t)}{\partial t} \quad (22)$$

底のある容器に溶媒粒子を入れた場合、十分な時間が経過すると粒子は下記の沈降平衡が実現される。

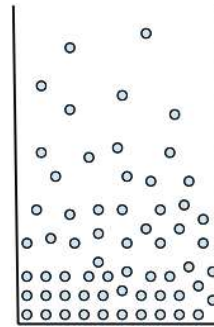
$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{Fz}{kT}\right) \quad (23)$$

平衡状態では粒子密度は変化しないので、

$$D \cdot \frac{\partial^2 n(z)}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} (\mu \cdot F \cdot n(z)) \quad (24)$$

この式に(22)式を代入して計算すると指数関数を微分したときの係数を対応させることにより、アインシュタインの関係式 $D = \mu kT$ ((1)式と同じ) が得られる。

この式は左辺の揺動による拡散係数と右辺の外力による散逸(粒子の位置エネルギーが熱に変換されている)を結びつけていることがわかる。この実験はフランスの物理学者 Perrin によって行われた[1,2]。



温度が低いと全粒子が位置エネルギー最小の底まで沈むが、温度が上昇すると上部まで分布するようになる。

図2 微粒子の沈降分布の模式図

5. 熱の拡散

Fourier により鉄の円環状の温度分布の時間変化の測定と解析に関する体系的な研究が行われ[3]、固体中や物質移動のない状態での液体中の熱が拡散方程式に従うことは確立された物理的知見であり、熱が格子や電子のランダムな運動に起因することが明らかになった状況においても、それらの平均自由行程より十分大きく、緩和時間より十分長い、巨視的空間時間スケールにおいて

(相転移が生じるなどの特定の条件を除いて) 熱拡散方程式が成立することは疑う余地がない。

前節に述べたように、微粒子のブラウン運動や原子・分子の拡散において、個々の粒子・原子・分子のランダムな挙動を統計学的に考察することにより、極めて自然に拡散方程式を導き、拡散係数を個々の粒子の確率的挙動と対応させることができる。

熱に関しては、上記 Fourier の時代より前から「熱物質説 (熱素, Caloric)」と「熱運動説」との間で激しい論争が続いたが、19世紀半ばに熱力学の第1法則 (エネルギー保存則) が確立され、保存されるのは熱量ではなく、「熱量と仕事などを総計した全エネルギー」であることが明らかになり熱物質説は妥当性を失い [4]、前述のブラウン運動の解明により終息を迎えた [2]。

熱が「熱素」ではなく、格子や電子のランダムな運動に由来することが明らかになった状況においては、熱拡散方程式の成立条件の解明は「微粒子、原子、分子などの拡散」の場合より難しく、非平衡熱力学、統計物理学、物性物理学、伝熱工学など複数の学問分野における課題となっている。

空間・時間スケールの観点からはナノスケールやピコ秒・ナノ秒の時間スケールにおける原子・分子・電子のランダムな運動によるエネルギー (「熱」といえるかどうかは定義による) の変化・移動の定式化や、材料の観点からはカーボンナノチューブ (~1次元)、グラフェン (~2次元) など3次元のバルク材料と異なる物質中の輸送現象・拡散現象が注目されている。

格子や電子のランダムな運動においては、格子振動と電子で平均自由行程も緩和時間は異なっており、それぞれの平均自由行程や緩和時間も周波数毎に違ってくると思わなければならない。それでも拡散方程式が成立するのは、多数の小さいランダム変動が積算した場合の多数の変位の分布が正規分布 (Gauss 分布) に近づくという統計学の中心極限定理のためである。中心極限定理は異なる担体の異なる周波数のランダムな運動の寄与が多様で、特定の周波数成分の寄与が圧倒的に大きいことが無い場合に成立する。

もし、平均自由行程や緩和時間が他の周波数より長い成分の寄与が圧倒的に大きい場合には中心極限定理が適用できないので「(8)式、(9)式のような拡散方程式は成立せず、単一の拡散係数を定義することはできない。

6. 電気伝導率の定義

電気伝導率は電場が与えられたときの電流密度の比例係数として定義される。

$$j_e = \sigma \cdot E \quad (25)$$

電流密度は、電子の平衡速度に単位体積当たりの電子の密度を乗じた値であるから、移動度 μ_e を用いて

$$j_e = en_e \cdot \mu_e eE \quad (26)$$

と表されるので、

$$\sigma_e = e^2 n_e \cdot \mu_e \quad (27)$$

と電子密度、電子の電荷、移動度により表示される。

電子の電荷の寄与が2乗になるのは、電場による外力の誘起のときに1回、電子の流れから電流を算出するときに1回入るためである。微粒子を重力と浮力の差で引っ張ったときの「微粒子伝導率」も同様に定義できる。

原子や分子を直接引っ張る方法はすぐには思いつかないが、イオンやプラズマであれば電場により外力を与えることができるので原子や分子の電気伝導率を定義することができる。

ところが「熱」伝導率の場合、格子や電子のランダムな運動である「熱」を引っ張る外力を思い描くことはできない。当然、外力に対する「熱の平衡移動速度」を考えることもできず、熱に対する「揺動散逸定理」を電気伝導とのアナロジーとして導入することは困難である。

同様の理由から、物質の定常流を考え、化学ポテンシャルの勾配を外力にみたてて、「物質伝導率」を導入することも一般的ではない。

7. 熱伝導率の定義

そのような状況で「熱伝導率」を「電気伝導率」と見かけ上、対応させて定義しようとする、

まず、格子や電子などのランダム運動に関して、何か平均的な熱の担体 (熱素のようなもの) を仮定し、それが一個あたり q の熱量を有し、単位体積あたりの密度が n_h であると仮定する。この「熱の担体」が仮想的な外力により F の力を受けたときに「平衡速度」 v_h で移動すると考えることになる。

1次元 (x 方向) の熱伝導の Fourier の式では熱伝導率 λ は下記のように定義されているので、

$$j_h = \lambda \left(-\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) \quad (28)$$

電気伝導率との形式的なアナロジーによれば、熱伝導率とは「温度勾配に比例して「熱の担体」が受ける外力に「熱の担体」の移動度、および「熱の担体」の担う熱量と体積密度を掛け合わせた値」という解釈となる。

これは、破棄された「熱素説」に整合した解釈そのものであり、熱運動論の立場からの理解は容易でない。

今日の正統的な統計力学においては外力に比例して平衡速度に達するような「熱の担体」という描像は全く成立せず、外力である温度の勾配に駆動されて「熱の担体」が移動するという描像自体が不適切である。

粒子の沈降や電気伝導においては、 $v_d = \mu \cdot F$ の式で表されるように、外場が増加すると、それに比例して粒子や電子の平衡速度が増加し、その結果として粒子の流れや電流が増加する。

一方、物質流の Fick の法則や熱に関する Fourier の法則は拡散を表す法則であって流れは濃度勾配に比例して生ずるのである。この場合、濃度勾配や温度勾配が増加したときに、移動する物質や「熱の担体」の平衡速度が増加するという描像は成立しない。

8. Fourier則と熱拡散方程式

それでは一般に利用されている「熱伝導率」はどのように定義すれば良いのであろうか。

実験による検証に基づき、「熱」に対する拡散方程式が成立し「熱に対する拡散係数」＝「熱拡散率」が定義できることを公理とする。この考察においては熱が拡散する媒体（固体を想定する）は均質・一様かつ等方的で比熱容量は温度によらず一定であるとする。その媒体の温度は初期条件では一様かつ一定であるとし、拡散方程式が線形であることを考慮すると初期温度は0であるとしても一般性を失わない。

このような条件では局所的な温度 $T(x, y, z, t)$ と熱量密度（＝単位体積当たりの熱量） $q(x, y, z, t)$ は比例し、その比例係数が体積熱容量（＝単位体積あたりの熱容量） C となる。従って温度と熱量密度は同じ方程式（拡散方程式）を満たすことになる。

このとき、一次元の Fourier の式は

$$j_h = \lambda \left(-\frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right) = \lambda \left(-\frac{1}{C} \frac{\partial q(x, t)}{\partial x} \right) \quad (29)$$

$$= D \left(-\frac{\partial q(x, t)}{\partial x} \right)$$

となり、熱伝導率 λ は熱拡散率と体積熱容量との積 $\lambda = D \cdot C$ となる。(29)式は物質拡散の Fick の式と同一の形であり、普遍的な表現であることがわかる。

9. 外力による流れの駆動 vs 拡散

以上のように熱の移動の本質は拡散現象であり、統計力学の観点からは原子・分子のランダムな運動の統計量として定義され、外力によって駆動される現象ではない。そのような観点からは熱拡散方程式は温度 $T(x, y, z, t)$ ではなく熱量密度 $q(x, y, z, t)$ に対する方程式とみなすことが自然である。Fourier の式は温度勾配を外力として熱の流れが誘起されていると解釈すべきで

なく、物質拡散の Fick の法則と同様、濃度勾配（熱量密度の勾配）が減少するよう拡散が生じる「エントロピー過程」であることが本質である。

これは電気伝導の Ohm の法則において電場により加速された電子のエネルギーが格子振動や不純物と衝突して散逸し熱エネルギーに変換される「エネルギー散逸過程」とは全く異なっている。従って熱伝導の素過程を格子振動や原子のランダムな運動に遡って解明するためには、電気伝導の Ohm の法則と熱に関する Fourier 則の本質的な違いを反映した考察が求められる。

10. 熱担体の拡散と熱力学温度

巨視的な熱拡散を考察する場合には、熱量密度の拡散方程式が本質的であり、温度は体積熱容量を介して熱量密度に比例する量としての役割を果たしている。これは物質拡散の考察において物質の密度に対して「化学ポテンシャル」を導入したことに対応している。

一方、統計力学により格子振動や電子の寄与を考察するためには、熱平衡状態におけるそれらの分布を考察することが出発点となるので、熱平衡状態を規定する熱力学温度を抛り所とせざるを得ない。一方、熱拡散は非熱平衡状態において初めて生じるので、「非熱平衡状態における温度？や熱力学関数の（近似的）定義、そのときの熱平衡からの乖離の記述法」の考察が要請される。

次回以降では、格子振動や電子の散乱過程をランダムウォークとして表現し、どのような条件で中心極限定理が成立し、Markov 性や Gauss 性が実現されるかについての考察を試みたい。Markov 性や Gauss 性が完全でなくても熱拡散方程式による近似的記述が有効な場合があれば、熱拡散係数を平均自由行程や緩和時間の分布から算出する可能性を検討したい。

参考文献

- [1] 戸田盛和、久保亮五、統計物理学、（岩波書店、1978）、pp. 187-226.(本稿における2.微粒子の拡散、から4.揺動散逸定理、において参照した。)
- [2] J. S. Rigden（著）、並木雅彦（訳）、アインシュタインの奇跡の年1905、（シュプリンガー・フェアラーク東京、2005）、pp.69-86.
- [3] 吉田晴代、高田誠二、Fourier 熱伝導論の成立と実験 -1807年の論文と実験に関する手稿とを中心- に、科学史研究、第2期、26(1987)、pp.13-23.
- [4] 山本義隆、熱学思想の新展開 - 熱とエントロピー - 第3巻、（筑摩書房、2009）pp. 71 - pp.142.