

科学技術におけるデータベースの役割(13)

Role of Databases for Science and Technology (13)

馬場 哲也* 馬場 貴弘*,** 森 孝雄*

Tetsuya Baba, Takahiro Baba, Takao Mori

1. 日本熱物性学会の研究分野

日本熱物性学会の会誌「熱物性」の投稿規定[1]には、下記のように記載されている。

会誌が扱う熱物性とは次の範囲である。熱または物質の移動現象、エネルギー変換と平衡状態を対象とする応用科学、工学または工業において必要な物性データの測定、推算、評価、収集、普及。

(補足) 具体的には、固体・液体・気体を問わず、あらゆる科学・工学的および工業的物質または材料の下記 Keywords ([1]参照)を主とする物性データ、測定、測定法および機器、物性値の推算、シミュレーション、評価、収集、普及ならびにこれら周辺問題。

従って、熱物性学会は「熱に関連する物性データ」を主たる研究対象とする学会であるといえる。

2. 物質・材料データの役割

2.1 物質・材料データの利用分野への提供

物質・材料データとそのデータベースは本連載(2)の図1に示されているように「物質・材料の開発と利用を橋渡しする」役割を担っている[2]。すなわち物質・材料の性質を定量化し数値で表示することにより、物質・材料のユーザがニーズに対応する適切な材料を選択し機器の構造設計、伝熱設計を可能としている。

* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)
国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 (MANA)
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

International Center for Materials Nanoarchitectonics,
National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki, Tsukuba,
Ibaraki 305-0044, JAPAN, E-mail: BABA.Tetsuya@nims.go.jp

** 筑波大学大学院 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1
Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of
Tsukuba, Tennodai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8671, Japan

2.2 物質・材料の研究開発のための基礎データ

一方、物性値の温度や圧力に対する依存性のデータに基づき物性発現のメカニズムの解明や物理現象の機構解明を行うことが一般的である。

次章でも述べるように、比熱容量の温度依存性データから Debye の比熱式が提示され量子力学の有効性検証の一翼を担った[3-4]。

上記は物理学発展の歴史上有名な例であるが、現在の熱物性研究に関連する具体例として、本連載(10)の「6.2 熱輸送の統計力学を支えるデータセット」で示されているように[5]、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られる。

3. 有機化合物の構造と性質

3.1 有機化合物の命名法と分子構造

有機化合物は固相での利用より液相、気相での利用が多いため、無機材料の場合ほど結晶構造は重要ではなく、分子構造の重要性が高い。図1 a)の下段に示されるように有機化合物の分子構造の理解と同定方法は有機化学の基盤として長い歴史があり、有機化合物の命名法、分子構造の記述法も基盤情報として整備されてきた。従って有機化合物のデータは分子構造の正確な情報とともに収録された普遍性の高いデータであり、データベースの整備も無機材料より進んでいる。有機化合物の構造は有機化学の普遍的規則に従っており、炭素、水素、酸素などの結合や幾何学的配置は制約されている。

3.2 有機化合物の記述子

有機化合物では分子軌道法による計算で分子の幾何学形状や電子状態などが極めて正確に計算できるようになり、有機分子中の元素の結合に関する情報を SMILES などで与えると、有機分子の3次元形状などの定量的情報が RDKit[6]などウェブ上で利用可能なツールにより算出できる。図1 b)の中段に示されるように、このようにして計算される定量的な情報を記述子 (Descriptor) として整備する。

3.3 化合物インフォマティクス

有機化合物はその元素組成や構造により人間や動物に対して薬効や毒性を発現する。創薬や毒性評価を行うにあたり、最終的には実際に有機化合物を投与し、その結果を統計的に解析して評価することが不可欠である。

一方、合成を行う前に有機化合物の元素組成や構造からその性質を予測することが開発の加速や評価の効率化のために有効である。図1 a)に示されているように下段の分子構造情報 (SMILES など) から中段の記述子を求め、上段の機能 (薬効、毒性など) と記述子との相関を統計的に解析する3層構造の導入が化合物インフォマティクス実現のための鍵となっている。

この取り組みは創薬や毒性評価への AI 導入の成功例として認知されており、定量的構造活性相関

(Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR) とよばれている[7]。

未利用熱エネルギー革新的活用技術開発プロジェクトでは機能として蓄熱特性 (融点と融解エンタルピー) と有機化合物の分子構造との相関の解明を定量的構造物性相関 (Quantitative Structure-Property Relationship, QSPR) の手法により実施している[8,9]。

3. 無機材料の平衡性質

3.1 無機材料の平衡性質のデータ整備と物性物理学の発展

単体元素固体の比熱容量に関する Dulong-Petit の論文 (1819年) においては室温でのモル比熱容量が物質の種類によらず一定値になることを示している[10]。その際にダイヤモンドの比熱容量が Dulong-Petit 則による予測値より相当小さいことが問題となっていた[4]。

20世紀初頭までには比熱容量は室温での値のみならず、低温から高温までの広い温度範囲まで測定できるようになり、物性値を温度の関数として整備することが一般的となった。それに伴い、Debye の比熱式[3]が提示され、室温でのダイヤモンド比熱容量が Dulong-Petit 則による予測値より小さい原因は、ダイヤモンドが固く Debye 温度が高いため、室温は Dulong-Petit 則が成立する温度に達していないためであることが判明した。

3.2 結晶構造データベース

固体単結晶の結晶構造は X 線回折により同定される。結晶構造のデータの集積とデータベース化は物質材料デ

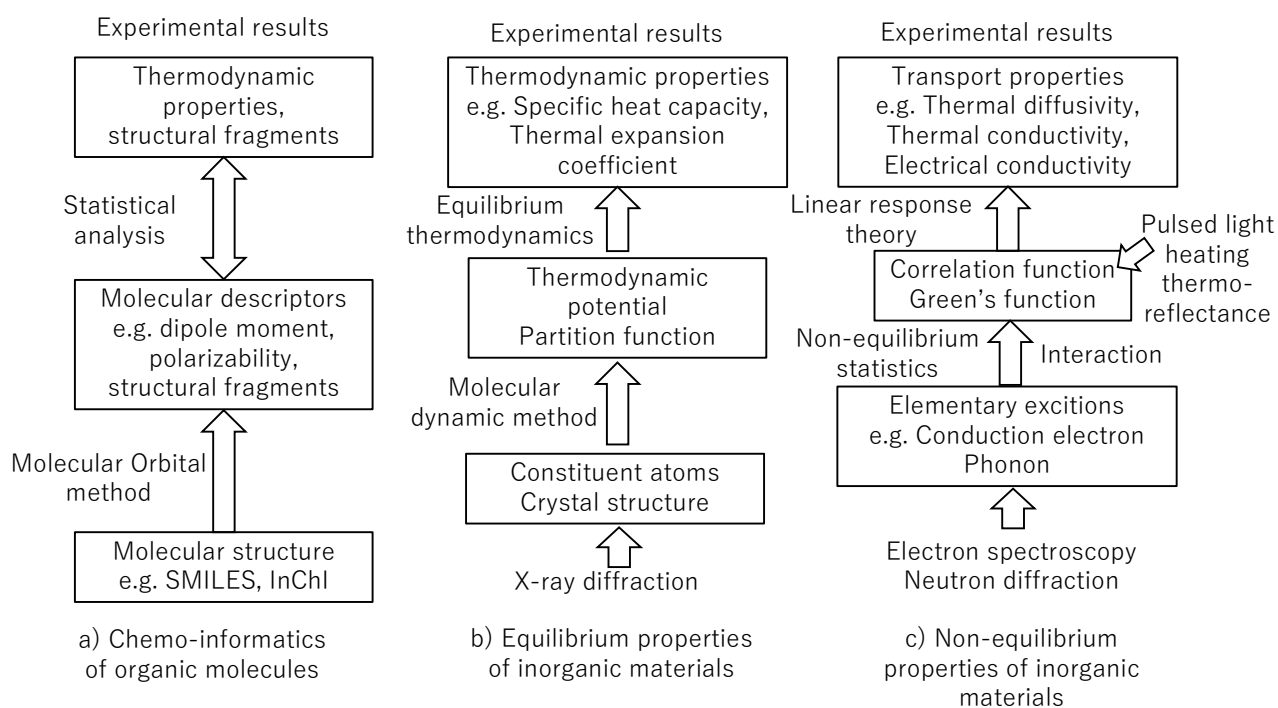


図1 物質・材料の組成、構造、物性を表現するデータの構成と階層性
a)有機化合物のインフォマティクス、b)無機材料の平衡性質、c)無機材料の輸送性質

ータにおいて最も先行しており、ICSD[11]は商業的に利用可能であり、世界の多くの研究機関、大学、企業に導入されている。Pauling File[12]も有名であり、Springer Materialsにも収録されている。物質・材料研究機構が公開している AtomWork [13] も活用されている。これらの結晶構造データは図 1 (b)の無機材料の平衡性質の下段に対応しており、その同定に用いた X線回折データと対になっている場合が多い。

3.3 熱力学ポテンシャル

物質・材料の平衡性質は熱力学ポテンシャルによって記述される。熱力学ポテンシャルは基礎的・汎用的な概念であり、内部エネルギー、エンタルピー、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギーがよく用いられる。これらはルジャンドル変換により相互に関連づけられている。

図 1 (b)の無機材料の平衡性質の中断に示されるように、熱力学ポテンシャルは統計力学の分配関数として計算される、

3.4 比熱容量と熱膨張率

図 1 (b)の上段に示されるように、定積熱容量は内部エネルギーの温度に関する偏微分、定圧熱容量はエンタルピーの温度に関する偏微分により求められる。熱膨張率、弾性係数はギブスの自由エネルギーから求められる。

比熱容量と熱膨張率は日本熱物性学会の研究対象の一翼をなすが、物質・材料の平衡性質は日本熱測定学会の研究分野である。国際的には International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)が主要な学会であり[14]、代表的な論文誌として Journal of thermal analysis and calorimetry[15]が挙げられる。

3.5 結晶構造と相転移

同一組成の物質において安定な原子配列は絶対零度では生成エンタルピーが最小となる場合、有限温度ではギブスの自由エネルギーが最小となる場合に実現される。

従って相転移温度と相転移エンタルピーは相転移前後の結晶構造とその熱力学ポテンシャルが既知であれば求まる。既知の結晶構造の生成エンタルピーの第一原理計算による精度は向上してきており、熱力学ポテンシャル実測データとの比較が重要である。

このような観点から国際的な連携により CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry)データベースの開発が進められてい

る[16]。CALPHAD データベースにおいては熱物性値が熱力学ポテンシャルにより一貫して表現されることが重要である。

3.6 無機材料の平衡性質の理論とデータの体系化

統計力学によれば熱力学ポテンシャルは分配関数によって記述され、比熱容量や熱膨張率などの平衡性質は熱力学ポテンシャルから導出できる。分配関数は伝導電子・フォノンの波動関数により表されるので、無機材料の平衡性質は原理的には対象を量子力学的性質から計算できる。

3.7 無機材料の平衡性質に関わるデータの構造化

無機材料の平衡性質に対してインフォーマティクスを適用するためには、ICSD や Atom Work などの結晶構造データベースと熱力学データベースを連携させることが鍵となる。結晶構造と熱力学ポテンシャルが紐づけられた大規模なデータセットが存在すればデータ科学的手法の適用により新規の知見の導出が期待される。

4. 無機材料の輸送性質

4.1 室温における熱拡散率、熱伝導率と温度依存性

固体の熱物性値は試料温度の設定が容易な室温付近での測定から行われてきた。フーリエが熱拡散、熱伝導の研究を行った際 (1810 年代) にも実験は室温付近でなされている[17]。

本連載の第 6 回で述べたヴィーデマン・フランツ則を提示した論文 (1853 年) [18]においては、連載(6)中の図 1 に示されているように室温での 8 種類の金と 1 つの合金 (真鍮) の熱伝導率と電気伝導率との定量的関係を考察している[19]。

金属の熱伝導率と電気伝導率の相関を示すヴィーデマン・フランツ則は室温付近のデータに基づいていたが、熱伝導率と電気伝導率の温度変化のデータの整備に伴い、温度依存性を考慮したヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則(1872 年)に発展した[20]。

なお、材料の利用分野に応じて、温度に加えて圧力に対する依存性を示したデータや磁場依存性を示した物性値のデータセットも見られる。

4.2 無機材料の熱伝導率・熱拡散率データの現状

日本熱物性学会は我が国において物質・材料の固相での熱伝導率と熱拡散率の研究が最も盛んな学会である。熱物性学会の編集した熱物性ハンドブックにおいても全ての物性値の中で熱伝導率、熱拡散率データの比率が最も高い[21]。固体物理学の視点からは熱伝導率、熱拡散

率の温度依存性の考察が重要なので、データも温度毎の物性値を示した表形式か温度の関数として提示される場合が多い。

国際的にはパデュー大学の旧熱物性研究センターが発刊した TPRC データシリーズに固体の熱伝導率（2巻）固体の熱拡散率に実測値と実測値を評価して求めた推奨値が記載されており、今日に至るまで重用されている [22]。

4.3 無機材料の輸送性質に関するインフォマティクス

図 1 に示されるように、有機化合物においては分子構造が既知であれば記述子を定量的に十分小さな不確かさで計算することが困難ではなく、記述子を介して生体検査データとの統計解析を行える 3 層構造の成立が重要である。

無機材料の平衡性質においては充実した結晶構造データベースと熱力学データベースの存在と熱力学ポテンシャルと分配関数により系統的に理論が確立されていることが基盤となっている。

それに対して無機材料の熱伝導率、熱拡散率などの輸送性質の現状の考察は工学的であり、量子力学に基づく物性論的な検討は十分ない。これらの量は熱力学ポテンシャルや分配関数のみで体系的に記述できず、定量性を備えた理論的考察は困難である。そのため、インフォマティクスの適用は適用範囲を限定した個別分野に留まっている。

この状況を打開するために、無機材料の輸送性質を線形応答理論により記述することと、超高速レーザフラッシュ法による観測信号を熱量密度/熱量密度相関関数と認識することにより、無機材料の輸送性質データの体系化の実現を目指す。

5. 固体輸送性質の物理学

5.1 準粒子と素励起

絶縁体結晶においては熱は殆ど格子振動（フォノン）によって輸送される。電気伝導体ではフォノンに加えて伝導電子も熱の担体となる。固体物理学の教科書における熱伝導のメカニズムの説明においては、フォノンはフォトンのような質量 0 の粒子とみなし、その密度の温度依存性、および分散関係と不純物、格子欠陥、伝導電子との相互作用、フォノン間の相互作用により熱伝導を説明する。伝導電子に関しては電子のエネルギー分布、不純物・格子欠陥・フォノンとの相互作用、伝導電子間の相互作用により熱伝導を理解する。

この描像の本質は物質・材料を構成する原子の種類や結晶構造の寄与は全てフォノンおよび伝導電子の性質として記述され、それらの粒子はあたかも真空中に存在しているとして扱うことである。即ち多様な原子の組み合わせや結晶構造は全てフォノンと伝導電子の性質として記述され、物質・材料組成構造の多様性まで遡る必要がなくなることが本質である。このようなフォノンや伝導電子は「準粒子」あるいは「素励起」と呼ばれる。

固体の輸送性質の場合はこれらの準粒子、素励起に関する情報を材料インフォマティクスでいう所の「記述子」とするのが自然である。

5.2 無機材料の輸送性質の理論

輸送性質は非平衡性質なので熱力学ポテンシャル・分配関数のみでは表現できない。非平衡状態といっても平衡状態からあまりにかけ離れていると温度や圧力なども近似値としても定義できず、対象の多様性を物理的・数学的に記述することが困難となりその挙動も個別に扱うしかなく共通的な理論の構築は困難となる。

一方、熱伝導率・熱拡散率などの輸送物性値は平衡状態からの乖離があまり大きくない場合に定義される [23]。電気伝導率を電子のゆらぎの相関により記述する中野・グリーン・久保公式がその例である [24]。輸送性質である電気伝導率が平衡状態における電流密度の時間相関関数に等しいことが示された。このような物性値の時間相関関数による記述は Kirkwood [25] により提示されたが久保らにより一般化され、平衡性質の分配関数による記述に匹敵する普遍性があるといわれている [23]。

5.3 熱量密度/熱量密度相関関数と熱拡散率

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の表面や薄膜/基板界面を均一に加熱し一次元熱拡散により生じる試料裏面などの温度変化を観測する測定法である [26]。温度変化は熱量密度変化に比例するので、熱量密度/熱量密度の相関関数を観測していると解釈することもできる [27]。

液体ヘリウム温度近傍の金属薄膜を超高速一ザフラッシュ法により測定した場合にはサーモフレクタンス信号が拡散方程式によっては説明できず熱拡散率は定義できない [28,29]。このような場合においても熱量密度/熱量密度ではなく電子エネルギー密度/電子エネルギー密度相関関数とみなす必要が生じる。即ち信号の初期部分は立ち上がりが速く、電子は拡散ではなく等速運動しているとみなすのが自然なように思われる [30]。

図2にこのような場合の電子エネルギー密度/電子エネルギー密度相関関数を横軸を時間の2乗として示す。伝導電子やフォノンの平均自由行程より短い構造を有するナノ材料においても単一な熱拡散率は定義できず、2時間相関関数による記述が必要となる。

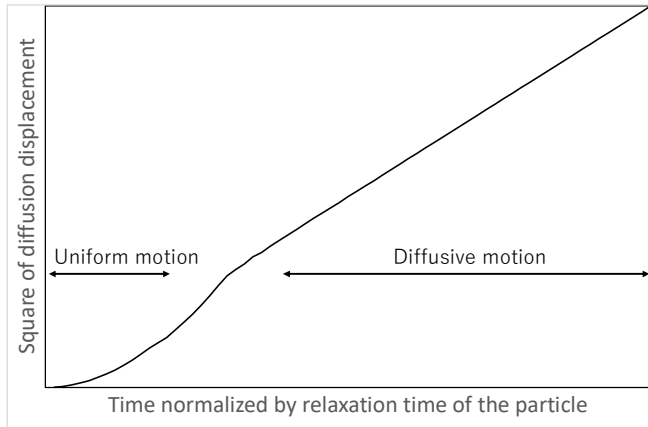


図2 時刻0において原点に存在した粒子の原点からの変位の2乗の時間変化
緩和時間に達するまでは初期速度で移動するので変位の2乗は時間の2乗に比例し、緩和時間を過ぎて拡散過程となった後には変位の2乗は時間に比例して増加する

5.4 インパルス応答関数、相関関数のデータベース

極低温の試料やナノ構造を有する材料を超高速度レーザーフラッシュ法により測定し、熱拡散方程式から乖離したサーモリフレクタンス信号が観測された場合には対象内のエネルギー移動を熱拡散率によって記述することはできない。このような場合にはインパルス応答関数であるサーモリフレクタンス信号自体が対象内のエネルギー移動を的確に記述する情報となる。この信号は図3に示すように電子エネルギー密度/電子エネルギー密度二時間相関関数として理解される。

5.5 サーモリフレクタンス信号と熱物性値

前項では熱拡散方程式が成立しない場合のサーモリフレクタンス信号の共有データの重要性を述べたが、熱拡散方程式が成立する場合にもサーモリフレクタンス信号の公開と共有は重要である。

その理由として、現状では特に表面加熱/表面測温配置のサーモリフレクタンス法においてサーモリフレクタンス信号から熱物性値を算出する解析法が標準化されていないことがあげられる。従って同じサーモリフレクタンス信号であっても熱物性値算出のアルゴリズムは研究者毎に違いがあり、算出される熱物性値も同一ではない。

このような状況においてもサーモリフレクタンス信号自体は測定装置の仕様により定まり、仕様が同一であれば同様の信号が一定の再現性で求めると期待される。

信号のデジタルデータが保存されていれば解析法の進歩や標準化の進展により、より普遍的な熱物性値が得られる状況が期待される。

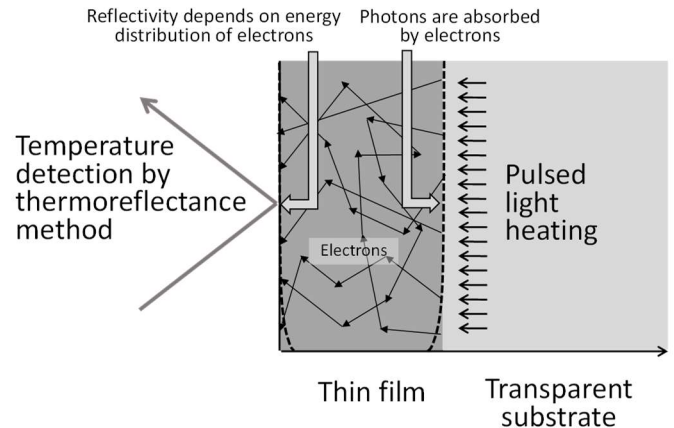


図3 裏面加熱/表面測温配置でのパルス光加熱サーモリフレクタンス法、基板に付着した金属薄膜の界面近傍の伝導電子のエネルギーが光パルスの吸収により増加するし、表面近傍の伝導電子のエネルギーの増加により測温工に対する反射率が変化する。

5.6 サーモリフレクタンス信号データの満たす条件

周期パルス光加熱サーモリフレクタンス法の信号データは理想的には下記の条件を満たすことが求められる。

- ・パルス周期の全域にわたり等間隔で取得される。
- ・サーモリフレクタンス光の変化に比例する。
- ・試料を構成する薄膜の膜厚より十分大きい（典型的には100倍以上）径のレーザービームでの加熱により熱拡散の次元性を確保する。

上記が完備したデータの条件であるが、光学遅延方式の装置や加熱ビームを10μm程度まで集光した装置などにより、一部の条件が満たされない場合はその詳細を細くデータとして添付する。

パルス周期の全域にわたり等間隔で取得されたデータはフーリエ級数展開により周波数の関数としての複素フーリエ級数のデータに変換可能であり、複素フーリエ級数のデータを逆変換すれば元の時間軸上に表した信号を復元することができる。これが完備なサーモリフレクタンス信号の満たすべき条件である。

図4に示すように、周期パルス加熱による応答と単一パルス加熱による応答は相互に変換できるのでサーモリフレクタンス信号データからインパルス応答関数を導出することができる[31]。インパルス応答関数はパルス加熱以前の過去には信号レベルは0であり、因果律を満たしている。

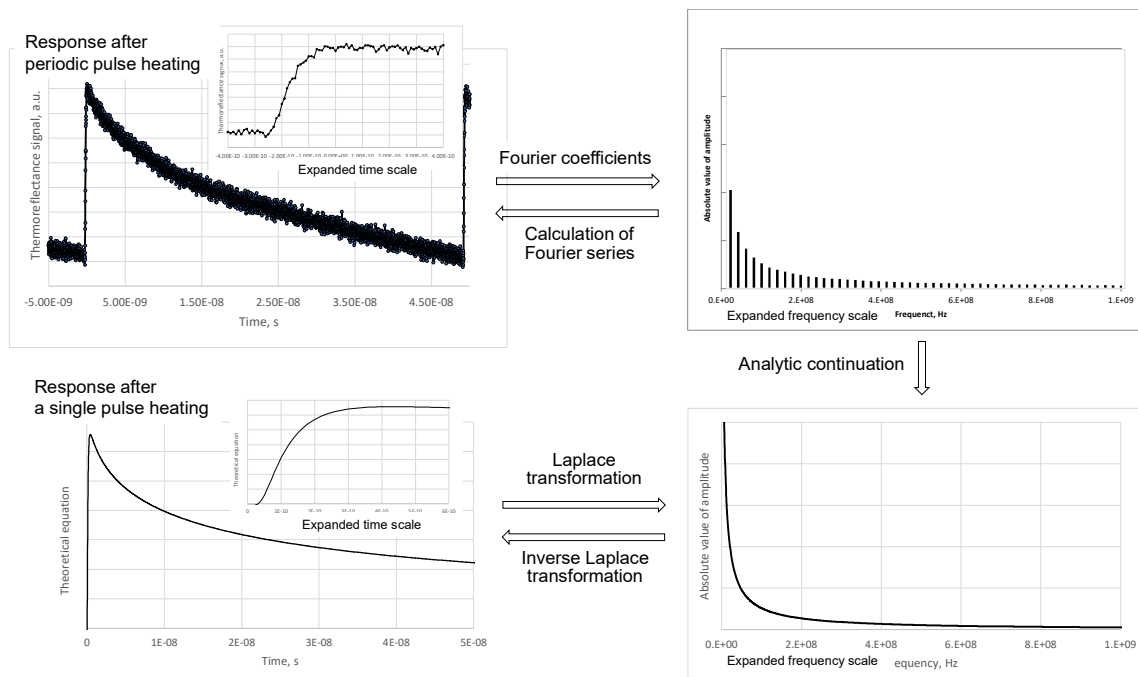


図4 周期パルス加熱後のサーモフレクタンス信号、以下右回りに、信号をフーリエ級数展開したときのフーリエ係数の周波数依存性、フーリエ係数の解析接続により求まる単一パルス加熱後の温度応答のラプラス変換、単一パルス加熱後の温度応答の時間変化（ラプラス逆変換により求まる）。

6. おわりに

無機材料の熱伝導率・熱拡散率などの輸送性質は物性値の温度依存性として表現されることが主流であったが、熱拡散方程式からの乖離が顕著となる低温やナノスケールのエネルギー移動を研究するためには超高速レーザフラッシュ法により観測されるインパルス応答データ自体を共有することが重要である。インパルス応答関数はエネルギー密度/エネルギー密度二時間相関関数であり、時間軸・周波数軸による表示が相互変換可能なデータセットの提供・収集・データベース化が期待される。

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構の未来社会創造事業大規模プロジェクト型「センサ用独立電源として活用可能な革新的熱電変換技術」において実施された。

参考文献

- [1] <http://www.netsubussej.jp/submit.html>
- [2] 馬場哲也, 熱物性, 2013, p.169.
- [3] P. Debye, Ann. Phys. 39, (1912) 839.
- [4] T. Baba, E. Fujita, Y. Xu, Proc. 39th Japan Symp. on Thermophys. Prop., (2018, Nagoya).
- [5] 馬場哲也, 熱物性, 2018, p.116.
- [6] <https://www.rdkit.org/>
- [7] <https://www.nite.go.jp/chem/qsar/qsartop.html>
- [8] 馬場哲也, 須田由紀子, 山下雄一郎, 熱物性, 2019, pp.16-19.
- [9] <https://thermatdb.securesite.jp/Achievement/PropertiesDTop.html>
- [10] A. Petit, P. Dulong, Contemporary translation from Annals of Philosophy 14(1819), 189-198,

- [11] <https://www.jaici.or.jp/db/crystal/icsd/>
- [12] <https://paulingfile.com/>
- [13] <https://crystdb.nims.go.jp/>
- [14] <http://www.ictac.org/>
- [15] <https://www.springer.com/journal/10973>
- [16] <https://calphad.org/>
- [17] J. B. J. Fourier, 編者: Gaston Darboux, 和訳: 竹下貞雄, Theorie Analytique de La Chaleur, 熱の解析的理論 (大学教育出版, 2005) .
- [18] G. Wiedemann, R. Franz, Annalen der Physik, 1853, Vol. 165, Issue 8, pp. 497-531.
- [19] 馬場哲也, 藤田絵里奈, 徐一斌, 熱物性, 2016, p.193.
- [20] L. Lorenz, Annalen der Physik, Volume 223, Issue 11, 1872, pp. 429-452.
- [21] 日本熱物性学会編; 新編熱物性ハンドブック; 養賢堂: 東京, 2008.
- [22] Touloukian, Y. S., et al. Thermophysical Properties of Matter; TPRC Data Series; IFI-Plenum: New York, 1970-1972.
- [23] 戸田盛和, 久保亮五, 統計物理学, (岩波書店, 1978) , pp. 331-340.
- [24] H. Nakano, Prog. Theor. Phys., 15, 1956 pp. 77-79.
- [25] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 1946, pp. 180-201.
- [26] T.Baba, N.Taketoshi, T.Yagi: JJAP, 50 (11S), 11RA01.
- [27] T.Baba, T.Baba, T.Mori, Proc.43th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., Wakayama (2022), B212.
- [28] F.Nakamura, N.Taketoshi, T.Yagi, T.Baba, Measurement Science and Technology 22 (2010), 024013.
- [29] [6]の pp.114-116.
- [30] D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical mechanics", Oxford University Press, 1965, pp.249-251.
- [31] T.Baba, T.Baba, K.Ishikawa, T.Mori, Journal of Applied Physics 130, 225107 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0069375>.

[Received September **, 2022]