科学技術におけるデータベースの役割(9)

Role of Databases for Science and Technology (9)

馬場 哲也*
Tetsuya Baba

1．非定常非平衡熱物性研究のためのデータ

近年、拡散方程式が成立しないような短距離、短時間での「熱」の輸送が注目されている。このような新しい研究分野では、「熱力学温度」、「内部エネルギー」、「エンタルピー」など、これまでに用いられてきた物理量では現象を的確に記述できない場合がある。「熱伝導率」の定義には「温度」の存在が前提であり。熱拡散方程式が成立しないと「熱拡散率」は定義できない。

このような状況においても、巨視的な測定対象に対する測定操作や解釈を、短距離、短時間の測定対象に援用し、「熱伝導率」「熱拡散率」を広義に解釈して、測定し、データとして蓄積していくことは有用と思われる。

一方、新しい研究分野を切り開いていくためには、まず拡散方程式が成立しない条件においても物理的に矛盾なく定義でき測定可能な量を明らかにし、そのデータを測定して共有していくことが重要である。

2．外力と応答

2.1　定常応答

水平に設置された固体平板に均等に垂直に外力を加えると、固体平板は圧縮され厚さが減少する。外力がそれほど大きくなく、応力 σ（単位面積あたりの外力と釣り合う）と歪み ε（厚さの変化率）が比例する線形領域においては比例係数としてヤング率 E が定義できる。

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L} \quad (1)$$

ここで F は外力、A は固体平板の平坦面の面積、L は固体平板の厚さ、ΔL は固体平板の厚さの変化である。

外力を一般化して、電場や磁場に対する応答についても線形比例係数を導入できる。誘電体に定常外部電場を加えたときの分極は分極率により、常磁性体に定常外部磁場を加えたときの磁気分極は磁化率により表される。

2.2　過渡応答

前項では外力も応答も時間的に一定な定常状態を考えたが、平板に印加する力、誘電体に加える電場、常磁性体に加える磁場などは定常的とは限らず、時間的に変動する場合における応答を考えることは自然である。

外力も応答も空間的に一様である場合には、時刻０にインパルス（無限小の時間に単位強度）の外力が印加された後の応答の時間変化を表す「インパルス応答関数」により一般的な取り扱いが可能となる [1]。

物理法則は時間に関する平行移動に対して不変であるから、時刻 t' に与えたインパルス外力による時刻 t における応答関数は次式により表される。

$$\phi(t\,|\,t') = \phi(t-t') \quad (2)$$

応答が線形的である場合には重ね合わせの原理が成りたち、外力が時間の関数 $F(t')$ であるときの時刻 t における応答は下記の畳み込み積分により与えられる [1]。

$$R(t) = \int_{-\infty}^{t} \phi(t-t')F(t')dt' \quad (3)$$

単位振幅の周期的な外力に対しては

$$F(t) = \exp(i\omega t) \quad (4)$$

ここで、ω は角周波数、は複素数の定数を表す。

$$R(t) = \int_{-\infty}^{t} \phi(t-t')\exp(i\omega t')dt' \quad (5)$$

この式を複素フーリエ変換すると、

$$R(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R(t)\exp(-i\omega t)dt$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{t} \phi(t-t')\exp(i\omega t')dt'\right)\exp(-i\omega t)dt$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \phi(t)\exp(-i\omega t)dt = \phi(\omega) \quad (6)$$

* 国立研究開発法人　物質・材料研究機構（NIMS）
統合型材料開発情報基盤部門（MaDIS）
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
Center for Materials Research by Information Integration, National Institute for Materials Science, NIMS 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, JAPAN
E-mail: BABA.Tetsuya@nims.go.jp

$\phi(\omega)$は複素アドミッタンスとよばれ、単位振幅で角周波数ωの外力が与えられたときの同一周波数での応答を表す。なお複素応答の実数部が観測結果と対応する。

以上のように、時間的に変動する外力がインパルスの場合には、狭義の力（ニュートン力学の力）に対しては「ひずみのインパルス応答関数」、電場に対しては「分極のインパルス応答関数」、磁場に対しては「磁気分極のインパルス応答関数」により動的応答を記述できる。

外力が周期関数の場合の応答は角周波数ωでの複素アドミッタンスで表現することができ、前記の応答関数のフーリエ変換として、複素ひずみ、複素分極率、複素磁化率が導入される。

2.3　空間的に一様でない場合

応力と歪みの対応は同一位置だけでは完結しないが、電場、磁場に関しては時間的のみならず空間的にも変化する場合も、空間変動が極端に大きくなければれば、分極および磁気分極は離れた位置の外力の影響は小さいと近似でき、複素分極率、複素磁化率が定義できる。

2.4　過渡応答に関するデータの集積

外力が定常的な場合の応答は、ヤング率の逆数、分極率、誘電率、磁化率、透磁率、などの比例係数（物性値）により記述される。外力が非定常な場合の過渡応答は単一の比例係数だけでは表現できず、時間軸で表現すると応答関数、緩和関数となる。周期的な外力に対しては、複素誘電率、複素透磁率などの複素アドミッタンスにより記述される。物質の高周波電磁気特性データ、光学特性データなどはこのような観点から記述され、科学技術の基盤データとして蓄積されている。

３．電場と電流

3.1　定常応答

電場Eを外場、電流密度jを応答として前章の考察を適用すると電気伝導に関するオームの法則が得られる。

$$j = \sigma E \tag{7}$$

ここでσは電気伝導率である。

本講座の前回（第８回）に述べたように、電気伝導率に関する中野・グリーン・久保公式によれば、電子が縮退していない場合の電子の易動度μは

$$\mu = \frac{1}{kT}\int_0^\infty < v(0)v(t) > dt \tag{8}$$

電気伝導率は$\sigma = ne^2\mu$　で与えられるので、

$$\sigma = \frac{ne^2}{kT}\int_0^\infty < v(0)v(t) > dt \tag{9}$$

n は自由電子の密度、eは電子の電荷の絶対値である。

3.2 過渡応答

電場が非定常的に印加される場合にも(9)式は拡張され、角周波数ω交流電場を印加した場合の複素電気伝導率は次式により与えられる。

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{kT}\int_0^\infty \langle v(0)v(t)\rangle \exp(-i\omega t)dt \tag{10}$$

この式は角周波数ωの交流電場と交流電流を関連づける複素電気伝導率が中野・グリーン・久保公式により求まることを示している［2, 3]。

同様に電子の拡散係数の角周波数ωの成分は、

$$D(\omega) = \int_0^\infty \langle v(0)v(t)\rangle \exp(-i\omega t)\, dt \tag{11}$$

前回（第８回）の本講座において電子速度の時間相関関数を 0 から無限大まで積分すると拡散係数が得られることを述べた。次式により定義される時間相関関数は上記の積分を実行しない段階でも物理的に重要である。

$$\Phi(t) = \langle v(0)v(t)\rangle \tag{12}$$

電子の拡散係数は下記で表される**。

$$D = \lim_{\omega\to 0} D(\omega) = \int_0^\infty \langle v(0)v(t)\rangle\, dt$$

$$= \int_0^\infty \Phi(t)\, dt \tag{13}$$

４．熱に関する過度応答の考察

4.1　定常状態でのフーリエの式

フーリエは注意深く体系的な実験を自ら行い、その結果を客観的に解析することにより、物体中の温度勾配に比例して熱流が流れるフーリエの法則を見いだした。フーリエの法則によれば、温度勾配$\partial T/\partial x$と熱流密度 qの比例係数として熱伝導率λが定義される

$$q = -\lambda\frac{\partial T}{\partial x} \tag{14}$$

この式は今日に至るまで熱伝導の基本式であり、連続の式が成立する場合、熱拡散方程式と等価である。

**　本講座第８回「１．時間相関関数による拡散係数の記述」において(10), (11)式から(12)式を導出した際に、アンサンブル平均 〈 〉の中のt_1とt_2を 0、〈 〉の外のt_1とt_2はt'とした説明は明晰でなかった。この式は非平衡熱力学の主要な教科書において、わかりやすい導出が示されている[4 など]。

4.2　温度勾配の位置づけ

前章までに考察した外力と応答における外力は、粒子などの物体に対する力として作用し、電荷を有する物体に電場をかけた場合にはクーロン力が、磁気モーメントを有する物質に磁場をかけた場合には磁力が「ニュートン力学の力」として対象に印加される。従って「外力」という表現は文字通り適切である。実際、前章で述べたように、電場を外場として電流をその応答として電気伝導率を定義することは電子の運動方程式から出発し、揺動散逸定理、中野・グリーン･久保公式や金属電子論などを基盤とする物理学である。

一方、物質拡散に関しては物質流が物質の濃度勾配に比例するフィックの法則が成立する。

$$J = -D_m \frac{\partial C}{\partial x} \tag{15}$$

ここでJは物質流密度、Cは物質の濃度（単位体積あたりの物質量）、D_mは拡散係数である。本講座の第５回において熱伝導に関するフーリエの式(14)式はフィックの法則（15）式と同様に解釈すべきことを述べた。

それに対して(14)式をオームの法則(7)式とのアナロジーで理解しようとすると、温度勾配を「力」とみなして、その応答を熱流密度 q とみなすことになる。このような解釈の起源は、本講座の第 6 回において述べたように、熱、電気ともその本質が解明されていない 18 世紀から両者の類似性を重視してきた流れにある、特に 1853 年のヴィーデマンとフランツの研究では「金属の電気伝導率と熱伝導率はほぼ等しい」と結論している。

オンサーガーは「不可逆過程の熱力学」の理論を提示し、「熱力学的力 (thermodynamic force)」として

$$F_q = -\frac{1}{T}\mathrm{grad}(T) \tag{16}$$

を導入し、現象論的に熱力学的力（温度勾配を全体温度で除した値）により熱流が誘起される描像を提示し、電場と電流密度の関係と並列的に取り扱う考える現象論的方程式（オンサーガーの式）を提示した [5]。この式は今日の固体物理学や熱電現象に関する教科書においては、熱伝導と電気伝導を考察する際の基礎的な式として位置づけられている。

4.3　熱力学的力（内力）と外力

熱力学的力の本質が外力とは異なることは物理学の共通認識であり、熱に質量はなく熱力学的力では運動方程式を記述できない。これは熱に対しては易動度が存在しないこととも対応している。

この状況は微粒子や電子の流れの易動度と拡散係数の間に揺動散逸定理が成立することと全く異なっている。熱流密度の時間相関関数により熱伝導率を記述する式は熱拡散率の時間相関関数による記述に担体の熱容量を乗じて導くことができる（本講座第５回(29)式）。非平衡統計力学の教科書において外力による揺動散逸定理、グリーン久保公式に関する記述と比較して熱伝導･熱拡散に関する考察は十分ではなく [6, 7]、熱伝導率の力学的基礎からの導出は今日も重要な研究課題である[8, 9]。

５．次回に向けて

熱力学温度は熱平衡状態および準静的変化のもとで定義されるので、時々刻々変化する温度を考えることは自己矛盾となる。従って、力、電場、磁場などをインパルス的あるいは周期的外力として与え、その応答を観測するのが自然な取り組みであるのに対して、温度や温度勾配を過度的に変化させ、その応答として生じる熱の流れを観測するという設定には無理がある。

熱に関しては、レーザなどによりインパルス的あるいは周期的に物体にエネルギーを与えてその応答（遅い測定であれば温度に収束する信号）を観測することが自然な設定であると考えられる。次回はインパルス加熱による応答関数と時間相関関数との関係を考察したい。

参考文献

[1] 戸田盛和、久保亮五、統計物理学、（岩波書店、1978）, pp. 293-329.

[2] R. Kubo, "Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Process., 1. General Theory and Simple Application to Magnetic and Conduction Problems", J. Phys. Soc. Japan, 1957, p. 582.

[3] [1]の, pp.219-236

[4] D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical mechanics", Oxford University Press, 1965, pp.249-251.

[5] ラルス･オンサーガー（井口和基訳）、不可逆課程の熱力学、（太陽書房）, pp.10-14..

[6] [1]の p.304, p.332, pp. 357-362, p.367.

[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）pp. 47-49, pp.108-109.

[8] J. M. Luttinger, "Theory of thermal transport coefficients", Phys. Rev. 135A, 1964, p.1505.

[9] M. Suzuki, "Irreversibility and entropy production in transport phenomena, II: Statistical–mechanical theory on steady states including thermal disturbance and energy supply", Physica A, 391, 2012, 1074.

[Received July 31, 2017]