【講座】

# 科学技術におけるデータベースの役割(4)

# Role of Databases for Science and Technology (4)

馬場 哲也*
Tetsuya Baba

## 1．統計と不確かさ評価

統計学においては母集団から標本抽出を行い、標本を観測・実測して求めた標本分布から母集団の分布を推定する。母集団の分布が（ラプラス分布など他の分布に従うのではなく）正規分布に従うことがわかっている場合には母集団の平均値と分散（＝標準偏差の２乗）が推定の対象となる。一回の標本抽出で取り出す標本数が$m$の場合（$x_1, x_2, x_3, \cdots x_m$）、下記の量がそれぞれ母集団の平均値μ、分散σ²の推定値となる

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} x_i \tag{1}$$

$$s^2{}_1 = \frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m}(x_i - \bar{x}_1)^2 \tag{2}$$

標本抽出を$n$回繰り返し、上記の量について$n$回の平均をとり$n \to \infty$とすると、それぞれ母集団の平均値と分散に収束するので、これらを不偏推定量という。

$$\mu = \lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\bar{x}_j \tag{3}$$

$$\sigma^2 = \lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} s^2{}_j \tag{4}$$

統計学においては標本の平均値と分散から母集団の平均値と分散を推定するのに対して、測定結果の分布は、どのような主体の分布に対応していると考えれば良いのであろうか。すなわち測定結果の分布を標本分布とみなしたときの母集団は何に対応するのであろうか。

* 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 物理計測標準研究部門
〒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

「計測における不確かさの表現のガイド」GUM、Guide to expression of uncertainty in measurement (GUM, JCGM 100:2008)によれば [1]、

uncertainty (of measurement): parameter, associated with the result of a measurement, that characterizes the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand

産業技術総合研究所計量標準総合センターの不確かさ Web によれば、上記英文の和訳は下記となる。

不確かさ：測定の結果に付随した，合理的に測定対象量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ.

「不確かさ評価に必要な統計的基礎（産総研 計量標準総合センター 田中秀幸 著)」によれば[2]、

「測定しようと決めたときに、すでに母集団の形は決まっており、測定とはその母集団から値をひとつ取り出すことである。すなわち測定とは、『その測定を無限回繰り返したとき得られる母集団』からのサンプリングである。」とされている。

この考え方に従うと、ある測定の不確かさは、測定対象量が明確に定義されていることを前提として、測定方法（測定環境、手順、測定操作、データ解析法を含む）が定まったときに評価可能となる。

具体例として、一枚の 100 円硬貨の質量を電子天秤により測定する場合を考えると、測定を$n$回繰り返した場合の標本平均や標本分散と、その電子天秤の校正の不確かさ（標準分銅の値付けの不確かさを含む)、浮力補正の不確かさなどから、その硬貨の質量測定の不確かさが求められる。質量の定義や天秤による質量比較の原理は確立されており、測定対象量である硬貨の質量の定義は明白である。

それに対して、火山の噴火によってできた軽石のような多孔質物体の「密度」を「測定」した場合の不確かさの評価は容易ではない。最初に測定対象量である軽石の密度が、多孔質物体の質量を外形の寸法から算出した体積により除した値である「かさ密度」を意味しているのか、気孔の部分を除いた固体部分の密度を意味しているのかなど、定義を明確にする必要がある。

次いで上記の定義に応じて測定法を選択することになり、かさ密度を求めるのであれば、体積を外形の寸法から求める必要がある。液中秤量法によれば（開気孔の部分を除いた）固体部分と閉気孔を合わせた体積を求めることができる。体積は温度に依存して変化し、質量は気孔中が空気であるか水などの液体であるかによっても変化する。

以上のように多孔質物体の密度はその定義を明確にすることが出発点であり、その定義に対応する測定法を選定して、はじめて不確かさ評価に着手できる。

## 2．温度の定義

産業技術総合研究所計量標準総合センターの基本単位の標準（温度)に関する Web Site [3]には下記のように記述されている。

熱力学温度の単位ケルビン (K) は、「水の三重点の熱力学温度の 1/273.16 倍である」と定義されている。

熱力学温度は Carnot による可逆熱機関の考察において導入され、William Thomson（Kelvin 卿）により確立された [4, 5]。熱力学温度を原理的に直接測定できる温度計を一次温度計よぶ。一次温度計は大きな装置となり操作も大変なので、一般の温度測定には国際温度目盛に基づく二次温度計が使用される。

「1990 年国際温度目盛 (ITS-90) 」は、熱力学温度にできるだけ近い値を実用的に実現するために整備された温度目盛であり、物質の相転移などを利用した温度定点（定義定点）と、数種類の安定な温度計を利用して定義されている。

なお本稿では熱平衡状態における温度は熱力学温度（絶対温度）を意味し、非熱平衡状態における温度は「局所熱平衡」の概念のもとに導入する。

## 3．平衡性質と輸送性質

### 3.1　平衡性質

物質の熱特性は平衡性質と輸送性質に大別される [4]。平衡性質は熱平衡状態において定義される量であり、熱平衡状態の熱力学温度の関数（熱力学関数）として表せる。最も基本的な熱力学関数は内部エネルギーであり、SI 単位は Joule で単位質量当たり、あるいは単位物質量（モル）あたりの数値で表示することが一般的である。内部エネルギーは一定体積（熱膨張を生じない）の条件下で定義され、圧力一定で外部との仕事の出入りが生じる場合の熱の収支と温度変化の関係はエンタルピーにより表現される [6, 7]。体積一定のもとでの内部エネルギーの温度微分が、定積熱容量であり、圧力一定のもとでのエンタルピーの温度微分が定圧熱容量であ

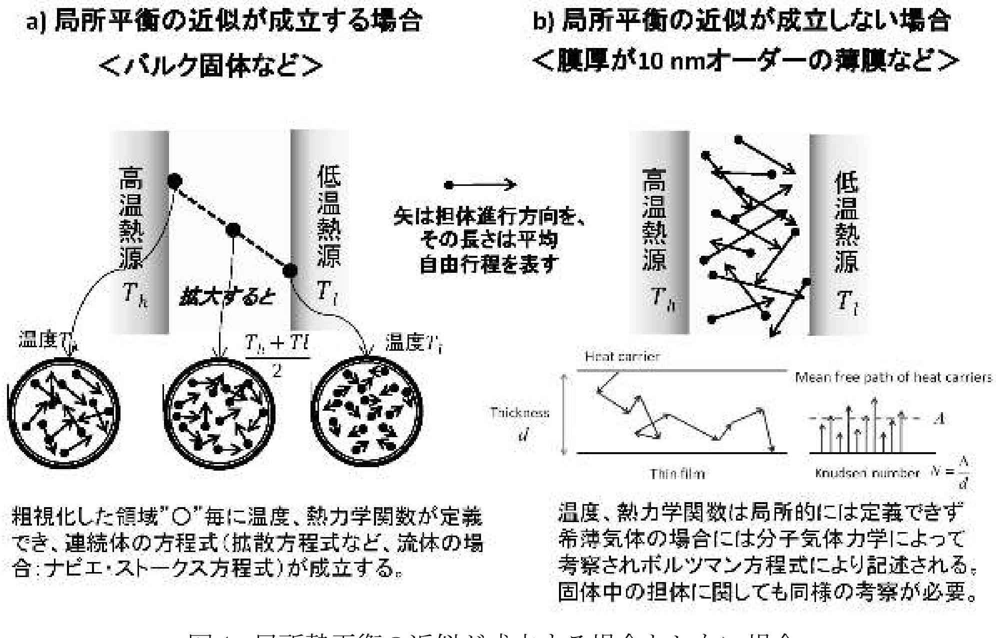


図１　局所熱平衡の近似が成立する場合としない場合

る。固相から液相への融解などの相転移により等温で内部エネルギーやエンタルピーが変化する場合には潜熱（単位質量当たりの場合：SI 単位 J/kg)となる。

等温での状態変化の考察においては、「完全な熱力学関数」として、ヘルムホルツの自由エネルギー、ならびにギブスの自由エネルギーが導入される[8]。

上記の熱力学関数は熱平衡状態と準静的変化において定義される量であり、全系のエントロピーを変化させない測定が可能である。例えば固体を理想気体で囲み、理想気体を準静的に断熱圧縮、断熱膨張して温度変化させることにより、可逆過程により固体の熱容量を測定できる。熱力学関数は平衡熱力学に基づく定義に沿った（断熱法による熱容量測定や潜熱測定など）精密測定法により、長さ、質量、温度などの基本量と同様のアプローチによる不確かさ評価法が適用できる。

### 3.2　局所熱平衡

前節で述べたように、熱平衡状態と準静的変化のもとで熱力学温度と熱力学関数が定義された。熱エネルギーの移動が生じている系は熱平衡にはないので、このような系を定量的に記述するためには温度と熱力学関数の定義を拡張する必要が生じる。そのためには図１a)に示されるように、系全体からみると十分小さい領域を考え、その内部には巨視的な数の原子や分子を含み、その領域を熱平衡で近似でき、温度と熱力学関数が定義できるという「局所熱平衡」の概念が導入された[9 - 12]。

局所熱平衡の近似が成立する場合には系内の位置の関数として温度と熱力学関数が定まり、個々の原子・分子の運動やそれらの分布関数まで遡ることなく、連続体とみなした各位置の物性値を温度の関数として記述できることになる。

### 3.3　輸送性質

平衡性質がエントロピーの増大を伴わない熱平衡状態と準静的変化状態において定義されるのに対して、輸送性質はエントロピー増大時に定義され、エントロピーが増大する条件下で実現される。

一例として、左側に温度 $T_l$の、右側に $T_h$の、同一形状の同一の材料の物体を、離れた状態から瞬間的に熱的に接触させた場合（接触熱抵抗は０と仮定する）を考えると、温度分布は図２に示されるように変化する。この温度変化は右側の物体から左側の物体への熱拡散の結果であり、高温から低温への熱拡散に伴うエントロピー生成を伴っている [12]。

図１a)に示されるように、厚さ $d$の均質な平板状固体試料の片面を温度 $T_h$の熱浴と、反対側の面を温度 $T_l$の熱浴と接触させ、温度勾配が$(T_h - T_l)/d$となっている系は熱伝導率の定義そのものに対応している。

すなわち定常状態においては高温熱浴から平板状固体材料へ移動する熱流密度 $q_h$と平板状固体材料から高温熱浴へ移動する熱流密度 $q_l$は等しく（$q_h = q_l = q$)、$q$は$(T_h - T_l)/d$に比例するという近似が成立する、この比例係数λが熱伝導率であり、熱流密度は下記の式（フーリエの法則）により記述される [13, 14]。

$$q = \lambda \cdot (T_h - T_l)/d \tag{5}$$

このとき、単位面積・単位時間あたり

$$\Delta S = q/T_l - q/T_h = (\lambda/d) \cdot (T_h - T_l)^2 / T_h T_l \tag{6}$$

のエントロピーが増加する。

(5)式を熱伝導率に関して解くと、熱伝導率の定義式が得られる

$$\lambda = q\ d/(T_h - T_l) \tag{7}$$

材料が厚さ方向に均質でない（沿面方向には均質で１次元の熱移動が実現される場合に限定して考える）場合や熱伝導率が温度によって変化する場合にも、同様な配置で温度差を加え、局所的な温度勾配と熱流密度を知ることができれば、平板状固体材料内の表面から$x$だけ内部に入った位置での熱伝導率は次式により記述される。

$$\lambda\left(x、T(x)\right) = q(x) / \frac{\partial T(x)}{\partial x} \tag{8}$$

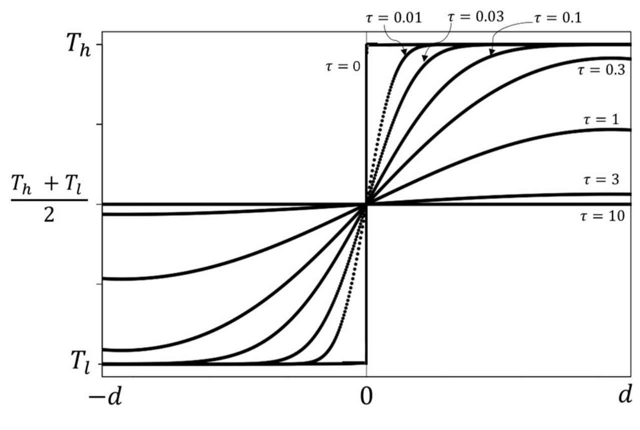


図２　異なる温度の物体を接触させた後の温度変化

$\tau = \frac{4}{\pi^2} \cdot F_0$

$F_0 = t/(d^2/\alpha)$：フーリエ数（Fourier number)

$t$ ：接触後の経過時間

$\alpha$：物体の熱拡散率

$d$ ：それぞれの物体の厚さ

## 4．輸送性質と流体力学・伝熱工学・分子気体力学

### 4.1　流体力学・伝熱工学と無次元数

流れが層流になるか乱流になるかはレイノルズ数により決まり、流体力学や伝熱工学は無次元数の導入により体系的に理解できる。無次元数による流体系や伝熱系の表現は物質の種類に依存せず普遍的である [15]。

流体が関与する伝熱現象では伝導のみならず対流の寄与が大きい場合が多い。対流の起因により自然対流・強制対流の区分があり、流れは層流と乱流に大別される。対流による熱伝達の大きさを、静止した（と仮定した状態の）流体中の伝導による熱伝達との比で表した無次元数がヌセルト数（Nusselt number）である[15]。ヌセルト数が大きい状態は熱平衡状態からの乖離が大きい。

低圧気体や微小な系に閉じ込められた気体では、分子の平均自由行程が系の代表長さ（例えば、平行な間隙に閉じ込められた気体では間隙の距離）と比較して無視できなくなる。このような場合、温度、圧力などのみでは系が記述できず、分子気体力学・ボルツマン方程式に基づく考察が必要であるとされている。この視点からの研究は曽根らによって体系的に行われた [16]。

上記の研究によれば、希薄気体の熱伝達は、平均自由行程を系の代表長さで除した無次元数「クヌーセン数(Knudsen number)」の大きさにより、

1）気体が高度に希薄な場合
2）気体が軽度に希薄な場合
3）気体が中程度に希薄な場合

に分けて考察されている。[17]

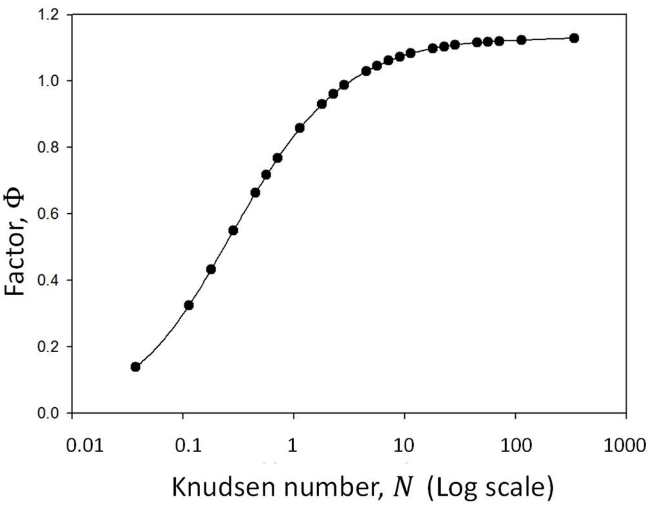


図３　平板間に希薄気体が存在する場合の熱伝達の記述式に含まれる無次元数 Φ のクヌーセン数 $N$ に対する依存性、[17]の表４・９より作成

気体が高度に希薄な場合には、高温側の熱源の壁面との反射によりエネルギーが増加した分子のうち、大半は途中で他の分子と衝突することなく、低温側の熱源の壁面に到達してエネルギーを与えることになる。

気体が軽度に希薄な場合には、クヌーセン数が小さい場合のボルツマン方程式の漸近解析により気体の一般的振る舞いに対する流体的記述法が確立されている。

気体が中程度に希薄な場合にはボルツマン方程式を解析的に解くことはできないので、ボルツマン方程式を数値計算によって解き、計算結果がクヌーセン数により表示されている（(9)式）。この結果は一定間隔の平板間に中程度に希薄な気体が存在する場合の熱伝達が「熱伝導率」や平板間の距離によって記述されるのではないことを示している。

$$q = p_0 \cdot \sqrt{2RT_0} \cdot \frac{\Delta T}{2} \cdot \Phi \qquad (9)$$

$p_0$：気体の平均圧力
$T_0$：気体の平均温度
$\Delta T = T_h - T_l$　：高温熱源と低温熱源の温度差
$R$：気体定数
$\Phi$：クヌーセン数 $N$ の関数として与えられる無次元の係数（図３に表示）

### 4.2　薄膜内の伝熱とクヌーセン数

薄膜における伝熱は絶縁性薄膜では格子振動（フォノン）が担体であり、導電性薄膜ではフォノンとともに自由電子や正孔が担体となる。薄膜内の熱エネルギー移動を考察する際に、気体中の分子による熱伝達に関して統計物理学・伝熱工学的な視点から確立されている知見を礎とした視点が重要であると考えている。

流体を構成する分子とは違い、平衡・非平衡熱力学の対象となる巨視的な数のフォノンや電子の集団が対流を起こしたり層流状態や乱流状態になるとは考えにくいが、クヌーセン数が大きい状況では、伝熱工学における希薄気体の熱伝達の考察が参考になる。

具体的には、担体の平均自由行程が薄膜の膜厚より十分小さい場合（< 0.2）には、図１a)に示されるような局所熱平衡の近似が成立し、温度、内部エネルギー密度、熱伝導率が定義できると期待される。

一方、図２b)に示されるよう、担体の平均自由行程が薄膜の膜厚より大きいか同じオーダー（クヌーセン数が 0.2 より大きい）の場合には薄膜の部分毎の局所熱平衡を仮定するかどうかは慎重であるべきで、薄膜内の伝熱

を「熱伝導率」や「熱拡散率」という比例係数だけで記述することの妥当性の検討が課題となる。

担体の平均自由行程が膜厚よりはるかに長い場合は、熱伝導率、熱拡散率、拡散方程式による記述は全く不適切である。非電気伝導性の薄膜を考え、担体がフォノンである場合は、「気体が高度に希薄な場合の熱伝達」のアナロジーとして、輻射熱伝達におけるフォトン（光子）をフォノン（格子振動）に置き換えた考察が有用であると思われる。すなわち壁面でのフォトンの放射、吸収、反射と対応してフォノンの放射、吸収、反射を考えていくことが出発点となる。

フォノンの平均自由行程が薄膜の膜厚と同程度の場合は「気体が中程度に希薄な場合」と対応し、フォノンの輸送方程式に遡った考察が必要だと思われる。

薄膜の膜厚は TEM や膜厚計により実測可能であるが、フォノンや自由電子の平均自由行程の実測は容易ではない。現状では、まず「熱伝導率」が存在すると仮定し、何らかの方法で評価した「熱伝導率」と同一組成のバルク材料の比熱容量の値から推定した担体の比熱容量を用いて担体の平均自由行程を推定している。

## 5．薄膜・微小領域の伝熱特性の記述

カーボンナノチューブ（CNT)の伝熱特性を「熱伝導率」で記述し、「熱伝導率」が CNT の長さに依存して変化するという報告や、薄膜の膜厚方向の「熱伝導率」・「熱拡散率」の膜厚依存性に関する報告がなされているが、非線形の非熱平衡状態におけるエネルギー移動を前提として議論されている CNT や、担体の平均自由行程より薄い薄膜を対象とする、局所熱平衡の近似や線形非平衡熱力学適用の限界に関する検討が十分でないように思われる。

伝熱の担体であるフォノンなどの平均自由行程が薄膜の膜厚より長い場合は局所熱平衡の近似の有効性が疑われ、そのような系において「温度」・「熱伝導率」・「熱拡散率」という用語が使われている場合、それらの意味は従来の熱力学や統計物理学に基づく定義[13, 14] との対応が明確ではない。

線形現象論法則に基づき導入された現象論係数[18]ないしは輸送係数[19]とよばれる熱伝導率を線形非熱平衡状態の範囲を超えて使用することの妥当性を、統計物理学・非平衡熱力学・分子気体力学・伝熱工学の観点から再検討し、それらの用語の定義に関してコンセンサスを得ていくことが期待される。

## 参考文献


[1] http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html

[2] https://unit.aist.go.jp/mcml/rg-mi/uncertainty/uncertainty.html.

[3] https://www.nmij.jp/library/units/temperature/.

[4] イリヤ・プリゴジン、ディリブ・コンディブディ著、妹尾学、岩本和利 訳、現代熱力学 - 熱機関から散逸構造へ - （朝倉書店、2001）pp. 49 - 60.

[5] 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 - pp142.

[6] 機械工学便覧　基礎編 a5 熱工学、日本機械学会編（丸善、2006）.pp. 18 -22.

[7] 押田勇雄、藤城敏幸、熱力学（掌華房、 2009）pp. 84 - 89

[8] 田崎晴明、熱力学 ＝現代的な視点から、（培風館、 2000）pp. 47 -49, pp. 152 -171.

[9] 戸田盛和、久保亮五、統計物理学、（岩波書店、1978）、pp. 367 - 372.

[10] 香取眞理、非平衡統計力学、（裳華房、1999）pp. 47 - 58.

[11] [4]の pp. 4–5, [7]の pp. 171 - 174.

[12] [4]の pp. 68–69, [7]の pp. 174 -178.

[13] [4]の pp. 249 - 255, [6]の pp. 72 - 75, [9]の pp. 293 - 300, [10]の p. 62 - 63.

[14] 早川尚男、非平衡統計力学、（サイエンス社 2007）pp. 34 - 50.

[15] [6]の p. 74, p.84 - 85.

[16] http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/65064

[17] [6]の pp. 104 - 105.

[18] [4]の pp. 258 - 283.

[19] [9]の pp. 294 - 298.