

熱ふく射に関する Kirchhoff の法則の実験的検証*

牧野 俊郎^{*1}, 若林 英信^{*2}

Experimental Verification of Kirchhoff's Law on Thermal Radiation

Toshiro MAKINO^{*3} and Hidenobu WAKABAYASHI^{*3}

^{*3} Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

This paper discusses the Kirchhoff's law on thermal radiation. The logic of derivation of the law is reconsidered, first. Then, spectra of normal emittance ε_N and normal-incidence hemispherical reflectance R_{NH} are measured on surfaces whose microstructure changes in a non-equilibrium experimental system to examine the validity of the complementary relation between ε_N and R_{NH} , which is the suggestion of the Kirchhoff's law. As the results of the examination, it is illustrated experimentally on a variety of surfaces that the complementary relation is valid within an experimental uncertainty. Provided this conclusion is admitted, the followings are suggested. If a surface is designed so that it does not reflect a narrow spectral region of radiation to any direction and reflects the other spectral regions of radiation much over the hemisphere, then the surface can be a new spectrally-functional emitter of radiation. It is also suggested that thermal radiation emitted at a surface is considered as the emission of plane waves at the surface rather than as the emission of spherical waves by electric dipoles.

Key Words : Thermal radiation, Kirchhoff's law, Complementary relation, Experimental verification, Spectroscopic measurement, Emittance, Absorptance, Hemispherical reflectance

1. 緒言

熱ふく射に関する Kirchhoff の法則は思考実験の結論であり、ふく射エネルギー平衡が保たれる系においては、その系内に置かれた物質によるふく射 (radiation) の放射 (emission) と吸収 (absorption) の間に強い関係があるとするものである。この法則は、ふく射伝熱の基本法則の一つとされてきた。具体的には、たとえば、表面の放射率と吸収率が、注目するふく射の波長・方向・偏光状態について、たがいに等しいとされてきた。

いっぽう、伝熱が起こる熱工学の系は非平衡系であり、また、表面のふく射放射・吸収性質を調べる実験は非平衡状態で行われる。しかし、それでもこの法則は成立すると仮定されてきた。それは、実際に非平衡系にこの法則を適用しても、重大な評価ミスは起こらなかったもので、この点を再考する研究は現れなかったからであるようである。教科書では、非平衡系においても“局所的な熱力学平衡”が成立

するからであると説明されることがあった⁽¹⁾。

しかし、非平衡系におけるふく射の放射と吸収の関係については、原理的にいって実験的な検証を必要とする。決定的な1つの検証実験はありえないので、その関係は、拡散反射性の表面を含む多様な表面に対して、広い波長域で、適切に定義された反射率と放射率についての実験で例証されるべきである。しかし、そのような実験は、適切に定義された半球反射率の測定が困難であったためになされることがなかった。

著者らは、表面の微視状態が時々刻々に変化する表面の放射率と半球反射率のスペクトルを同時に測定する分光装置を開発した⁽²⁾。この装置によれば、非平衡状態にある多様な表面について Kirchhoff の法則の当否を検証することができる。

本研究では、Kirchhoff の法則の導出について再考し、上記の分光装置を用いてその法則の当否を検証する実験を行い、その結果に基づいてふく射分光機能性エミッター開発の可能性を検討し、また、表面のふく射放射が、双極子の球面波放射というより表面の平面波放射というべきものであることを示唆する。

* 原稿受付 2010年1月 日。

*1 正員, フェロー, 京都大学大学院工学研究科
(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。

*2 正員, 京都大学大学院工学研究科。

E-mail: a50141@sakura.kudpc.kyoto-u.ac.jp

おもな記号

A_N : 垂直入射吸収率

A_θ : θ 方向入射吸収率

R_{HH} : 半球等強度入射半球反射率

R_{NH} : 垂直入射半球反射率

R_{NN} : 垂直入射垂直反射率

$R_{\theta H}$: θ 方向入射半球反射率

T : 温度, K

t : 時刻, s

ε_H : 半球放射率

ε_N : 垂直放射率

ε_θ : θ 方向放射率

θ : 放射角, 入射角, °

λ : 真空中でのふく射の波長, m

(添字)

H : 半球(放射, 反射), 半球等強度(入射)

N : 垂直 (実験では 15° 方向)

total : 全, 波長積分量

θ : θ 方向

2. 熱ふく射に関する Kirchhoff の法則

2.1 ふく射エネルギーの平衡 Kirchhoff の法則は, 次のことがらを述べる: 図 1 に示すような温度が一樣で一定の壁に囲まれた空洞の中では, 壁の温度 T とふく射の波長 λ で決まる一樣な黒体ふく射の場が実現する. その空間に置かれた物体の温度は T になりふく射エネルギー平衡が実現する. その物体がある方向 θ に放射するある波長 λ のふく射のエネルギーは, その方向からその物体に入射するその波長のふく射の吸収分に等しくなければならない. より厳密にはふく射の偏光状態についてもそうである. なぜなら, そうでなければ空洞内のふく射エネルギー平衡が保たれないからである. これは背理法の論理である.

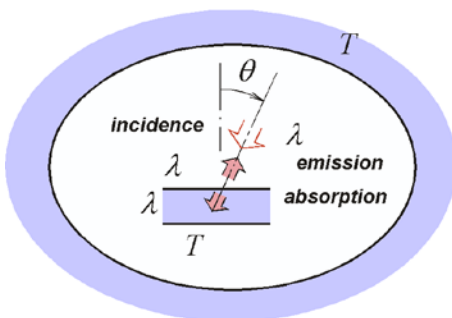


Fig. 1 Radiation energy equilibrium in a blackbody cavity

2.2 放射率と反射率 実際の工学の局面では, Kirchhoff の法則は, たとえばふく射透過性のない表面, 等方的に偏光した波長 λ のふく射について, 次のように説明される.

表面の θ 方向放射率 ε_θ はその表面の θ 方向入射吸収率 A_θ に等しい.

$$\varepsilon_\theta = A_\theta \quad (1)$$

入射・反射・吸収されるエネルギーの間にはエネルギー保存則が成立するので, θ 方向入射半球反射率 $R_{\theta H}$ は, 吸収率 A_θ と次のように関係づけられる.

$$A_\theta + R_{\theta H} = 1 \quad (2)$$

式(1), (2)から, 次の式が得られる.

$$\varepsilon_\theta + R_{\theta H} = 1 \quad (3)$$

この相補関係(3)が Kirchhoff の法則と呼ばれることが多く, エネルギー平衡系でなくても成立すると仮定されてきた.

ただし, 式(3)が分光指向量についての式であることは重要である. その式は, ふく射の波長 λ についての積分量である全放射率 $\varepsilon_{\text{total}}$ やふく射の方向 θ についての積分量である半球放射率 ε_H については, 一般には成立しない. また, 式(3)における反射率 $R_{\theta H}$ は, 指向入射するエネルギーについてのものであり, かつ半球的に反射されたふく射エネルギーのすべてについてのものでなければならない.

2.3 半球反射率 $R_{\theta H}$ の測定法 相補関係(3)における放射率 ε_θ の測定は難しくない. いっぽう, θ 方向入射半球反射率 $R_{\theta H}$ の測定はやさしくなかった. 熱工学の多くの表面はそこに入射するふく射を多かれ少なかれ非等方的に拡散反射するので, 半球反射率の測定には工夫を要したからである.

伝統的には, 拡散反射性の表面に対して積分球を用いる反射測定の手法⁽³⁾⁽⁴⁾があり, その手法で測定した反射率を半球反射率と呼ぶことがあった. しかし, その方法で測定されるのは, θ 方向入射半球反射率 $R_{\theta H}$ と半球等強度入射半球反射率 R_{HH} を峻別しないときの半球反射率であり, 式(2), (3)で θ 方向入射吸収率 A_θ や θ 方向放射率 ε_θ に関係づけられるものではない. その手法は, 粉体や拡散反射性表面の化学組成の定性的なスペクトル分析には有効であるが, 熱工学のふく射伝熱の定量的な評価にはそぐわない.

著者らは, 表面の微視状態が時々刻々にも変化する実在表面について, 垂直放射率 ε_N と垂直入射半球反射率 R_{NH} のスペクトルを同時に測定できる分光

装置を開発した⁽²⁾。この測定に関係して、相補関係(3)は次のように表される。

$$\varepsilon_N + R_{NH} = 1 \quad (4)$$

この方法によれば、拡散反射性の表面を含む多様な表面について、また、多数のふく射の波長について、相補関係(4)の可否を実験的に調べるができる。

3. 実験方法

相補関係(4)の可否を調べるために、さきに行った実験研究⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾の結果をとりまとめる。その実験は、鏡面仕上げしたニッケルとクロムの表面とあらく仕上げたニッケルとクロムの表面の4種について行った。ニッケルとクロムの試料の素材は、それぞれ純度が99.95 %と99.9 %の板材である。鏡面仕上げした表面は最大あらさが30 nm以下の光学鏡面であり、あらく仕上げた表面はrms あらさが1.5~2.0 μm の表面である。

これらの表面を大気中で1100 Kまで加熱し、その後約1 hの間1100 Kに保つ。さきに開発した分光装置⁽²⁾を用いて、その高温大気酸化過程における表面の垂直放射率 ε_N と垂直入射半球反射率 R_{NH} のスペクトルの推移を、 $\lambda=2.2\sim 9.8 \mu\text{m}$ の39波長点で4 sごとに同時に測定する。ここで、「垂直」は、放射角・入射角が15°の方向についての測定をもって代える。

4. 実験結果

図2(a)~(d)に、4種の表面の放射率 ε_N と反射率 R_{NH} のスペクトルの実験結果⁽²⁾⁽⁵⁾を示す。図中の T は表面の温度、 t は加熱開始後の時刻である。図2(a)~(d)の各列の6段の図は、測定した多数の時刻における ε_N と R_{NH} のデータから代表的な表面酸化の進行の6段階ずつを示すものである。時刻 t は上段から下段に向かって流れる。図2(a)~(d)中の赤い実験点は放射率 ε_N の値を表す。黒い実験点はその放射率と同時に測定した反射率 R_{NH} の値を示す。鏡面仕上げしたニッケルとクロムについての図2(a)~(b)中のピンクの実験点は、別の1シリーズの実験で測定した放射率 ε_N の値を表す。灰色の実験点はその放射率と同時に測定した反射率 R_{NH} の値を示す。ただし、最上段の図の段階では、表面の温度が750 Kの程度であり、放射エネルギーが低く信頼できる放射率 ε_N の値は得られなかった。

図2(a)の鏡面仕上げしたニッケルについては、別途に行った実験⁽⁶⁾で測定した垂直入射垂直反射率 R_{NN} のスペクトルも○印で示している。計3シリー

ズの実験で測定したこれらのスペクトルは、薄膜干渉のうねりの山谷の波長から、酸化の進行が同程度であると推定されるものを選んで同じ段の図にプロットした。

高温大気酸化の進行とともに、表面には酸化被膜が成長し、また被膜の結晶粒の成長にともなって表面にあらさが形成される。放射率 ε_N や反射率 R_{NH} のスペクトルは、この表面の微視状態の変化に敏感に応じてドラスティックに変化する。この研究の趣旨に照らしていえば、1つずつの試料についての1シリーズの実験において、時刻とともに多様な表面状態が実現するので、その実質的に多数の表面について多数の波長点で、相補関係(4)の可否が調べられる。

図2(a)~(d)で、放射率 ε_N のスペクトルは、通常とは逆に上からプロットし、 ε_N の目盛りは上からとっている。反射率 R_{NH} と R_{NN} のスペクトルは、通常のように下からプロットし、 R_{NH} と R_{NN} の目盛りは下からとっている。したがって、このプロットによれば、相補関係(4)が成立するや否やは、図2(a)~(d)の各図において、放射率 ε_N の赤やピンクの実験点と反射率 R_{NH} の黒や灰色の実験点が一致し、それらが1本のスペクトルをなすや否やを見て判断できる。

図2(a)~(b)の鏡面仕上げした表面については、 $\lambda=2.2\sim 5.3 \mu\text{m}$ の波長域では、その一致の程度はよい。 $\lambda=5.3\sim 9.8 \mu\text{m}$ の波長域では、その一致の程度は劣るが、薄膜干渉のうねりのあるスペクトルの傾向はよく一致していると見える。いっぽう、図2(c)~(d)のあらく仕上げた表面については、赤い放射率の実験点と黒い反射率の実験点の間には、 $\lambda=2.2\sim 9.8 \mu\text{m}$ の波長域において、かなりの偏差がある。

5. 考察

5.1 Kirchhoffの法則の検証 §4に述べた偏差は、実験系の限界によるものであるかもしれない。放射エネルギーが小さく背景ふく射の強い赤外の長波長域ではエネルギー測定が難しく、また拡散反射が支配的であるあらい表面については光学系の位置の調整が難しいからである。このことを認めて、しかし、ここでは、図2(a)~(d)における偏差の範囲で、実質的に多数の表面について、放射率 ε_N と反射率 R_{NH} の相補関係(4)が実験的に例証されたと結論する。

なお、図2(a)において、鏡面仕上げしたニッケルの垂直入射垂直反射率 R_{NN} (半球反射率 R_{NH} の鏡面反射方向成分)は、時刻 t とともに表面酸化が進行し表面にあらさが生じると、とくに短波長側で減少し半球反射率 R_{NH} に寄与する割合が小さくなる。すな

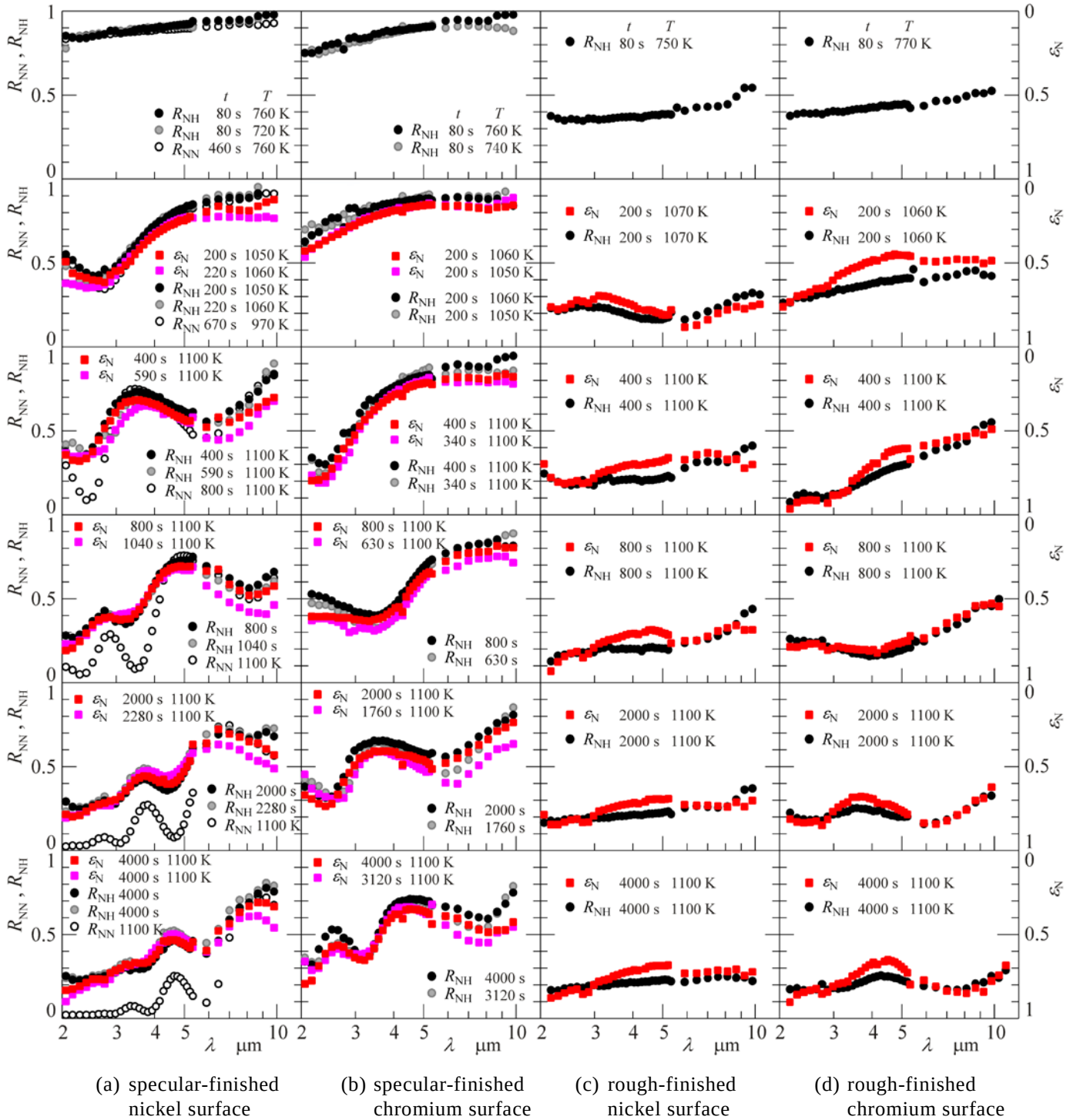


Fig. 2 Validity of the complimentary relation (4) in spectra of emittance ε_N and reflectance R_{NH} (measured values)

わち、適切に定義された半球反射率を求めることなく Kirchhoff の法則を適切に論じることとはできないことがわかる。相補関係(4)は正当に定義された半球反射率 R_{NH} に対してのみ成立することが強調される。

5.2 分光機能性エミッターのための示唆 §1 に述べたように、Kirchhoff 法則の成立を検証する1つの決定的な実験はありえないが、§4の実験結果は、相補関係(4)が一般に成立することを示唆するものではある。そこで、相補関係(4)が成立するとすれば、

ふく射干渉で特徴づけられる放射率のスペクトルについて、なにが結論されるかを考察する。その考察は、分光機能性エミッターの開発の指針を導く。

図 3(a)~(c)にその考察のすじみちを示す。図 3(a)に鏡面があり、図 3(b)と図 3(c)にあらい面がある。いずれの表面もふく射の非透過性表面である。これらの表面に θ 方向からふく射が入射する。放射は θ 方向で観測する。その角度 θ は小さいとし、 ε_N や R_{NH} の添字には θ に代えてNを付す。

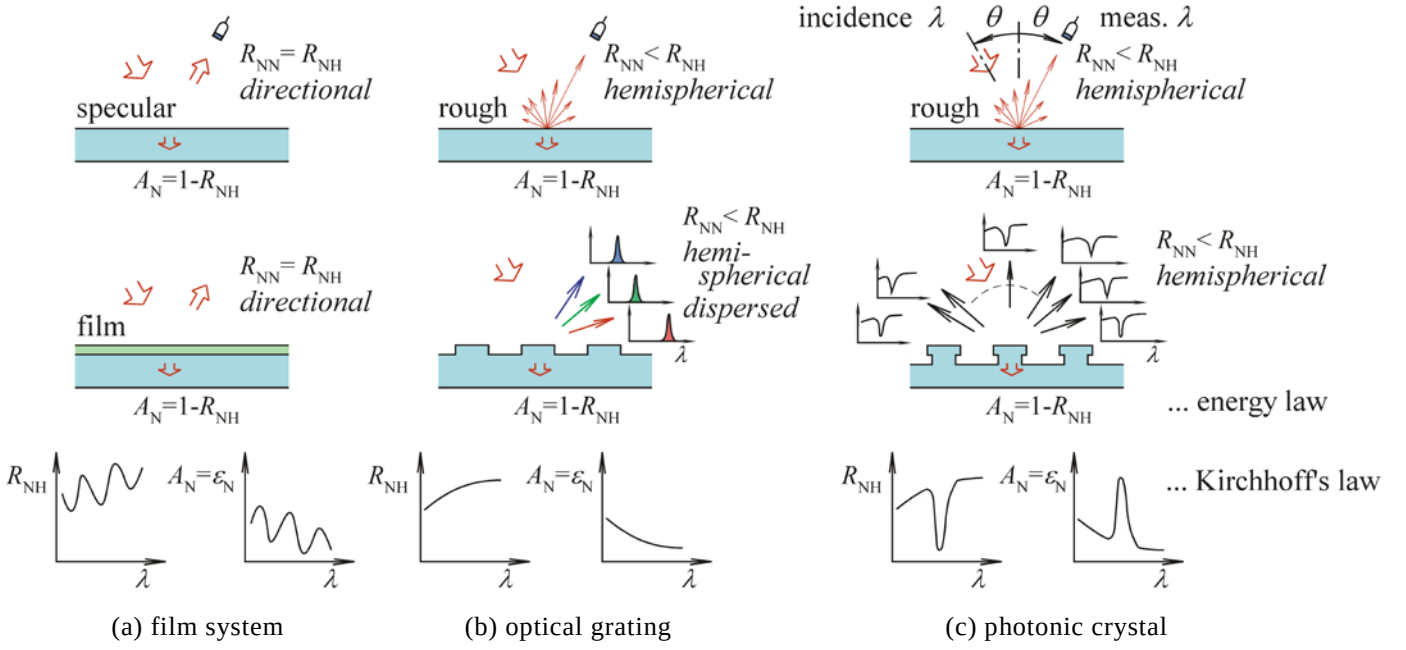


Fig. 3 Suggestion of the Kirchhoff's law

図 3(a)において、鏡面は入射するふく射を反射するとき反射エネルギーのすべてを鏡面反射方向に反射する．したがって、垂直入射垂直反射率 R_{NN} は垂直入射半球反射率 R_{NH} に等しく、 $R_{NN} = R_{NH}$ である．この状況は、その鏡面に透過性の平行薄膜がある表面(図 3(a)の中段の図)についても同様である．反射されなかったエネルギーは、吸収率、

$$A_N = 1 - R_{NH} = 1 - R_{NN} \quad (5)$$

の分だけ表面に吸収される．したがって、反射率 R_{NN} のスペクトルが明瞭な干渉の挙動を示すならば、吸収率 A_N のスペクトルにも明瞭な干渉の挙動が現れる．Kirchhoff の法則(1)が成り立てば、 $\epsilon_N = A_N$ であり、薄膜系の放射率 ϵ_N のスペクトルにも明瞭な干渉の挙動が現れる．

いっぽう、図 3(b)において、あらい表面は入射ふく射を多かれ少なかれ拡散的に反射する．この場合、 $R_{NN} < R_{NH}$ である．そのあらい表面が光学分散のよい規則的な回折格子である場合(図 3(b)の中段の図)、反射の方向に応じて回折された単色のふく射はよく分散されよく干渉する．しかし、回折格子で半球的に反射されたエネルギーの総量は半球反射率 R_{NH} で代表される．反射されなかった入射エネルギーは、吸収率、

$$A_N = 1 - R_{NH} < 1 - R_{NN} \quad (6)$$

の分だけ表面に吸収される．すなわち、反射の各方

向では明瞭な干渉が起こるが、半球積分されたエネルギーについてはそれらが相殺されて、反射率 R_{NH} や吸収率 A_N のスペクトルには明瞭な干渉の結果が現れず、それらのスペクトルは特徴のないものになる．Kirchhoff の法則(1)が成立すれば、 $\epsilon_N = A_N$ であり、したがって、回折格子の放射率 ϵ_N のスペクトルには明瞭な干渉の挙動は現れないことになる．

ところで、図 3(c)において、もし、ある表面(たとえばフォトリソニック結晶)が特定の波長のふく射をどの方向にも反射せず、その他の波長のふく射は半球にわたってよく反射するように設計されたとすると、半球積分された反射率 R_{NH} のスペクトルにも明瞭な干渉の結果が残り、吸収率 A_N のスペクトルにも明瞭な干渉の結果が残り、そして、放射率 ϵ_N のスペクトルも明瞭な干渉現象で特徴づけられることになる．

ただし、そのような特性は特定の波長のふく射を吸収する物性をもつ表面の特性でもある．しかし、そのような特性を他の物性をもつ物質を用いて実現できれば、それは新しい分光機能性エミッターの開発に繋がりうる．ここで、図 3(b)と図 3(c)の議論の違いは重要である．

5.3 双極子の球面波放射と表面の平面波放射 相補関係(4)が成立すれば、そのことは双極子の球面波放射と熱ふく射の表面放射についての議論に影響が生じる⁽⁷⁾．

さて、放射率 ϵ_N のスペクトルには明瞭な薄膜干渉のうねりが現れることが実験的に確認されている

(2)(5)(6). そのようなうねりは図 2(a)や図 2(b)にも見られる. しかし, その干渉の機構について電磁波動論的な説明は十分になされていない. すなわち, 反射波の薄膜干渉の機構は, Maxwell の電磁方程式に基づく Snell の式, Fresnel の式を経て波動論的に簡明に記述されるが, 放射波の薄膜干渉については同程度に簡明な記述はなされていない.

熱ふく射は物質内でランダムに熱運動する双極子の放射する球面電磁波であり, 1 つの双極子の放射する球面波が他の双極子の放射する球面波と干渉することはないとされてきた. この常識によれば, 薄膜系における放射波の干渉は, 1 つずつの双極子の放射する球面波と薄膜内で多重反射したその波の分身とが薄膜内で干渉した結果であることになる. その球面波の干渉の機構は, 反射の場合の平面波の干渉の機構とは別のものであるべきである.

著者らは, この理解にしたがって, 金属基板上の薄膜系における球面波の干渉を波動論的に記述することを試みた⁽⁷⁾. しかし, 実験で観測されたものに比べてシャープさに欠ける干渉のうねりが計算された. その主たる理由は, 1 つの双極子が放射する球面波の強度がその放射源である双極子からの距離の 2 乗に反比例して減衰するので, 平面波の反射の場合とは異なり, 放射源を出て薄膜内で 1 回以上反射して薄膜表面に達する波の強度が, 放射源から直接にその表面に達する波の強度に比べてはるかに弱くなり対等に干渉することができない, というのであった. すなわち, 放射波の薄膜干渉の電磁波動論的な考察は進んでいない.

ところで, 図 3(a)に示す鏡面上の薄膜系の反射率 $R_{NN}(=R_{NH})$ のスペクトルは容易に計算されるし, 計算されたスペクトルは実験のスペクトルとよく一致する. その計算は平面波についてのものである. 本実験で相補関係(4)が実験的に検証されたとなると, 少なくとも鏡面上の薄膜系については, 実験の放射率 ε_N のスペクトルが平面波についての計算の反射率 $R_{NN}(=R_{NH})$ のスペクトルを 1 から引き算して記述できることになる. このことは上述の球面波の議論に照らせば不思議なことである. すなわち, 金属表面から放射される波は, 双極子において球面波として放射されても金属表面を出るときには球面波ではなく平面波的なものになると推定される. この推定は重要であり, 表面からの熱ふく射の放射を電磁波動論的に記述するときのキーになりうる.

6. 結 言

本研究では, Kirchhoff の法則の示すところを再考し, 表面の微視状態が変化する表面について垂直放射率 ε_N と半球反射率 R_{NH} のスペクトルを測定して, 非平衡系における ε_N と R_{NH} の相補関係の当否を実験的に調べた. その結果, 次の結論を得た.

(1) 図 2 における放射率 ε_N と反射率 R_{NH} のスペクトルの偏差の範囲で, 実質的に多数の表面について, 多数のふく射の波長について, ε_N と R_{NH} の相補関係が成立することが実験的に例証された.

(2) このことをもって Kirchhoff の法則(1)が成立することにすれば, ある表面が特定の波長のふく射をどの方向にも反射せず, その他の波長のふく射は半球にわたってよく反射するように設計されたとすると, その表面は新しい分光機能性エミッターとなりうることが示唆された.

(3) 放射率 ε_N と反射率 R_{NH} の相補関係(4)が成立することにすれば, 表面のふく射放射が, 双極子の球面波放射というより表面の平面波の放射というべきものであることが示唆された.

本研究は, 文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(A)20246039)を受けるものである. その研究の共同研究者である花村克悟・山田 純・宮崎康次・松本充弘の先生がたからは貴重なご議論をいただいた. ここに記して感謝する.

文 献

- (1) Siegel, R. and Howell, J. R., *Thermal Radiation Heat Transfer*, 3rd ed., (1992), pp. 47-91, Taylor & Francis, Bristol.
- (2) Makino, T. and Wakabayashi, H., Development of a Wide-spectral Range High-speed Spectrophotometer System for Measuring Hemispherical Reflectance and Emittance of Surfaces Simultaneously, *Transactions of the JSME*, ser. B., vol. 75, no. 754 (2009), pp. 1329-1335, (in Japanese).
- (3) Hayakawa, S., Optical Properties, *Measurement Technique for Properties of Granular Materials*, ed. Hayakawa, S., (1973), pp. 207-227, Asakura, Tokyo, (in Japanese).
- (4) Makino, T., Measurement Technique for Thermal Radiation Characteristics of Solids, *Progress in Heat Transfer New Series: Vol. 2*, ed. JSME, (1996), pp. 169-250, Yokendo, Tokyo, (in Japanese).
- (5) Wakabayashi, H. and Makino, T., Thermal Radiation Phenomena of Surfaces of Chromium and Palladium in a High Temperature Environment, *Transactions of the JSME*, ser. B., submitted Nov. 2009, (in Japanese).
- (6) Wakabayashi, H. and Makino, T., A New Spectrophotometer System for Measuring Thermal Radiation Phenomena in a 0.30-11 μm Wavelength Region, *Measurement Science and Technology*, vol. 12, no. 12 (2001), pp. 2113-2120.
- (7) Wakabayashi, H. and Makino, T., Interference of Spherical Wave of Thermal Radiation Emitted by a Film

System, *International Journal of Heat and Mass Transfer*,

vol. 51, no. 11-12 (2008), pp. 2762-2771.