【講座】

# 科学技術におけるデータベースの役割(7)

## Role of Databases for Science and Technology (7)

馬場 哲也*、藤田 絵梨奈*、徐 一斌*
Tetsuya Baba, Erina Fujita, Yibin Xu

### 1．ローレンツ数

金属の電気伝導率を電子の従う運動方程式により説明することは固体物理学の最重要課題のひとつとして電子の実在が証明されて以来多くの取り組みが行われてきた[1, 2 など]。自由電子モデルによる電気伝導率、熱伝導率、ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則 [3,4]の導出はドルーデによって行われた。ローレンツ数はドルーデの論文の(20)式に下記のように与えられている [5]。

$$\frac{k}{\sigma}=\frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T \qquad (1)$$

ここで、$k$は熱伝導率、σは電気伝導率、e は素電荷、$T$は絶対温度である。当該論文に$(1\ /\ 2)mu^2=\alpha T$ ($m$: 電子の質量、$u$: 電子の平均速度)と定義されているのでドルーデの論文のαはボルツマン定数の 3/2 倍を意味することがわかる。これはαが自由電子一個の熱容量を表していると解釈することもできる。従って、ボルツマン定数を $k$で表すことにすると$\alpha=\frac{3}{2}k$、$k$が熱伝導率の記号と重複するので、以下では熱伝導率をλで表すと、前回（第６回）の(2)式が得られる。

$$L_{dr}=3\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad (2)$$

ドルーデの論文はボルツマン定数の定義（1900 年～1901 年）や素電荷の決定がなされた時点と非常に近い時期に行われており、ボルツマン定数ではなく上記のαを使用し、気体定数にも独特の記号を使うなど、その後量子力学、統計力学、固体物理学が発展し確立された以降に一般的に使用された用語や定式化には沿っておらず、難解であったため、改めてドルーデの自由電子モデルに基づく計算の検証が行われた。

ウィルソンの教科書 [2]では、ドルーデの自由電子モデルにより、(2)式が得られると記述されているが、ザイマン[6]および アシュクロフト・マーミン [7]の教科書では、ドルーデは電気伝導率の計算を誤り半分に過小評価したとされ、“Drude model” に基づいて”正しく“求めたローレンツ数は下記であるとされている。

$$L_{fem}=\frac{3}{2}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad (3)$$

この値は $1.1\cdot10^{-8}$ W ohm K$^{-2}$ となり、当時の実験データの平均値のおよそ半分となる。従って、“Drude model”は熱伝導率が、電気伝導率と絶対温度の積、に比例することは説明できたが、ローレンツ数の絶対値の説明は不十分であったとされている。

### 2．自由電子モデル

2.1　散乱時間一定モデルによる電気伝導率

自由電子モデルとは文字通り電子を質量 $m$ 電荷 $-$e の古典的粒子と考えてニュートンの運動方程式を適用し、電場 $E$により生じる力 $F=-\mathrm{e}E$ により粒子が初速度 0 から加速され、散乱により速度ベクトルが変化したあと、再度加速されるという描像である。

その描像に対応して電子が時間$\tau_c$進むと散乱が生じ、散乱は完全に当方的で散乱前の進行方向（速度ベクトル）には依存しないと考える。この時間$\tau_c$は統計的にある範囲に分布するのではなく一定値であると仮定すると、本講座第５回において拡散現象の解析において導入したランダムウォークモデルと対応させることができる。なお以降では量の絶対値のみを考察し、電子の電荷が負であることは計算式では省略することとする。

原点にある初速度 0 の質量$m$の粒子が$F=-eE$の力により加速されたとき時間を$\tau_c$経過後の移動距離は、

* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
情報統合型物質・材料研究拠点
〒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

$$\Delta l = \frac{1}{2}\frac{eE}{m}{\tau_c}^2 \tag{4}$$

時間が$\tau_c$経過するまでの平均速度は、

$$\overline{v_d} = \frac{\Delta l}{\tau_C} = \frac{eE\tau_c}{2m} \tag{5}$$

電場によって誘起される粒子の移動度(mobility)は $\mu_e = \overline{v_d}/E$と定義されるので、(この移動度は本講座(5)の(17)式の力によって誘起される移動度とは電荷 $e$ だけ次元が異なる量である。)

$$\mu_e = \frac{e\tau_c}{2m} \tag{6}$$

電気伝導率は移動度に体積あたりの電子数と電荷をかけると求まるので、

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_c}{2m} \tag{7}$$

この式はドルーデが算出した電気伝導率の式と同じであり、必ずしも計算の間違いとはいえず、係数が２倍違うことはモデルの解釈の相違であるといえる。

### 2.2　ランダムウォークモデルによる熱拡散率とローレンツ数

時間$\Delta$tに距離$\Delta l$移動したあと散乱され、そのあとの進行方向はランダムな粒子の拡散率は[8]、本講座の第５回の(16)式に示したように、

$$D = \frac{1}{6}\frac{(\Delta l)^2}{\Delta t} \tag{8}$$

ランダムウォークの１ステップの平均速度は、

$$\overline{v_{RW}} = \frac{\Delta l}{\Delta t} \tag{9}$$

従って　$$D = \frac{1}{6}(\overline{v_{RW}})^2\Delta t \tag{10}$$

散乱が弾性的で散乱前後で粒子の運動エネルギーが変化しない場合には、粒子の拡散率とその粒子が担う熱の拡散率は一致するので、本講座第５回の(29)式に示したように、熱伝導率$\lambda$は熱拡散率 $D$ と体積熱容量 $C$ との積$\lambda = D \cdot C$となる。

(7)式の電気伝導率との比によりローレンツ数を算出すると、

$$L_{RW} = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{C \cdot \frac{1}{6}(\overline{v_{RW}})^2\Delta t}{\frac{ne^2\tau_c}{2m}T} \tag{11}$$

ドルーデが仮定したように電子の熱容量を理想気体と同様であるとすると[9]、

$$C = (3\ /\ 2)nk \tag{12}$$

ここで $n$ は自由電子の体積密度である。

また、理想気体であると仮定したときの電子の運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2}m(\overline{v_{RW}})^2 = \frac{3}{2}kT \tag{13}$$

さらに、電気伝導の散乱時間$\tau_c$と拡散のランダムウォークの散乱時間$\Delta t$が等しいと仮定すると、(11)式は、

$$L_{RW} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 \tag{14}$$

となり、ドルーデが導出した(2)式と一致する。

## ３．フェルミ・ディラック統計に基づく運動論的考察

### 3.1　緩和時間（指数関数的減衰）モデル

量子力学成立により、電子は自由粒子ではなく、フェルミ・ディラック統計（以下では「フェルミ統計」という）に従うことが明らかになった。熱平衡状態にない多粒子系の挙動はボルツマン方程式による記述が良い近似であると考えられているが、。非定常状態を含む一般的な条件下でボルツマン方程式を解くことは困難である。

ゾンマーフェルトは温度勾配が一定の定常状態における電子の輸送性質をボルツマン方程式により解析する手法を提示した [1, 10]。その際に、電場や温度勾配により局所平衡状態の（局所熱平衡の温度を考慮した）フェルミ分布からの乖離が緩和時間$\tau_r$で減衰すし局所平衡状態に漸近していく近似を導入した。

この描像を電場 E により加速されている電子に適用すると、等確率で散乱が生じ、初期の 1/e の比率で散乱されずに残っている時間が緩和時間$\tau_r$となる。散乱は等方的で散乱直後の平均速度が 0 である場合の平均速度は

$$\overline{v} = \frac{\int_0^\infty \frac{eE}{m}\cdot t\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right)dt}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right)dt}$$

$$= \frac{e\tau_r E}{m} \tag{15}$$

散乱までに電子が移動する平均距離は

$$\overline{x} = \frac{1}{\tau_r}\int_0^\infty \frac{eE}{m}\frac{t^2}{2}\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right)dt$$

$$= \frac{e{\tau_r}^2 E}{m} \tag{16}$$

従って　$$\overline{x} = \overline{v}\cdot\tau_r \tag{17}$$

移動度は　$$\mu_e = \frac{e\tau_r}{m} \tag{18}$$

電気伝導率は $$\sigma = \frac{ne^2\tau_r}{m} \quad (19)$$

3.2　緩和時間モデルによる熱拡散率とローレンツ数

本講座の第５回に述べたように拡散現象は散乱が等方的な場合には散乱するまでの時間に移動した距離の２乗の平均値が本質的な役割をはたす。緩和時間モデルにおける電子の移動距離の２乗平均値は、フェルミ 粒子である電子の速度はフェルミ速度$v_f$（一定値）であると近似できるので、

$$\overline{x^2} = \frac{1}{\tau_r}\int_0^\infty (v_f t)^2 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right) dt = 2v_f^2 {\tau_r}^2 \quad (20)$$

このとき電子の拡散率は

$$D_e = \frac{1}{6}\frac{\overline{x^2}}{\tau_r} = \frac{1}{3}v_f^2\tau_r \quad (21)$$

散乱が弾性的であると仮定すると、電子の粒子としての拡散率と電子を担体とする熱拡散率は等しい。電子による熱伝導率$\lambda_e$は電子による熱拡散率 $D_e$と電子の体積熱容量 $C_e$との積

$$\lambda_e = C_e D_e = \frac{1}{3}C_e v_f^2 \tau_r \quad (22)$$

(19)式との比によりローレンツ数を算出すると、

$$L_{FD} = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{(1/3)C_e v_f^2\tau_r}{(ne^2\tau_r/m)\cdot T} \quad (23)$$

フェルミ統計による電子の体積熱容量は[11]

$$C_e = \frac{\pi^2}{3}k^2 T\cdot N(E_f) \quad (24)$$

ここで、$E_f$はフェルミエネルギー、$N(E_f)$はフェルミエネルギーにおける電子の状態密度であり、電子の状態密度は、全自由電子の密度を$n$、フェルミエネルギーで除することにより求まる。

$$N(E_f) = \frac{3}{2}\frac{n}{E_f} \quad (25)$$

自由電子モデルにおける体積あたりの熱容量は、(12)式により$C = (3\,/\,2)nk$であるから、

$$\frac{C_e}{C} = \frac{\pi^2}{3}\frac{kT}{E_f} \quad (26)$$

この式は、全自由電子（伝導帯にある電子）のうちで、フェルミエネルギー付近の、$kT$の範囲にある電子だけが熱容量に寄与することを意味している。フェルミエネルギーはフェルミ速度と以下の関係にある。

$$E_f = \frac{1}{2}m{v_f}^2 \quad (27)$$

これらの式を(23)式に代入すると、

$$L_{FD} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \quad (28)$$

となり、ゾンマーフェルが導出した値と一致する。

## 4.　次回に向けて

金属電子論の発展に寄与したドルーデの自由電子モデル、ゾンマーフェルトのフェルミ統計に基づくモデルによる、電気伝導率、熱伝導率、ローレンツ数の算出法を紹介した。これらは定常的な電場、温度勾配のもとで運動論(Kinetic theory)による直感的理解を与えている。

次回は、ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則と電気伝導率の「中野－グリーン－久保公式」[12] との関係を述べる。金属中の電気伝導率と熱伝導率の相関は、微粒子のブラウン運動、ジョンソン・ナイキストノイズとともに揺動散逸定理により理解される。

## 参考文献


[1] A. Sommerfeld, “Zur Elektronenthorie der Metalle“, Die Naturwissenshaften, Volume 14, Issue 41, 1927, pp. 825-832.

[2] A. H. Wilson, “The Theory of Metals, Second Edition”, Cambridge, at the University Press, 1965.

[3] G. Wiedemann, R. Franz “Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle“, Annalen der Physik, 1853, Vol. 165, Issue 8, pp. 497-531.

[4] L. Lorenz, “Bestimmung der Warmegrade in absolutem Maafse“ Annalen der Physik, Volume 223, Issue 11, 1872, Pages 429–452.

[5] P. Drude, “Zur Elektronenthorie der Metalle“, Annalen der Physik, 1900, pp. 566-613.

[6] J. M. Ziman, “Electrons and Phonons, The theory of Transport Phenomena in Solids”, Oxford at the Clarendon press, 1960.

[7] アシュクロフト・マーミン（松原武生、町田一成共訳）、固体物理の基礎（上・Ｉ）- 固体電子論概論-、（吉岡書店、1981）p. 29.

[8] 戸田盛和、久保亮五、統計物理学、（岩波書店、1978）、pp. 187 – 226.

[9] [5]の p. 572, [6]の p. 260, [7]の p. 11.

[10] [2]の pp. 14 – 17, [6]の pp. 334-420, [7]の pp. 37 – 74.

[11] [2]の p. 144, [6]の pp. 105-106, [7]の pp.61 – 62.

[12] R. Kubo, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Process., 1. General Theory and Simple Application to Magnetic and Conduction Problems”, J. Phys. Soc. Japan, 1957, pp. 570-586.


[Received January 30, 2017]