科学技術におけるデータベースの役割(8)

Role of Databases for Science and Technology (8)

馬場 哲也*
Tetsuya Baba

1．時間相関関数による拡散係数の記述

流体中において、時間Δtに距離Δl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微粒子の拡散係数は、本講座の第５回の(16)式に示したように[1]、

$$D_{RW} = \frac{1}{2d}\frac{(\Delta l)^2}{\Delta t} \tag{1}$$

ここで、dは拡散の次元（直線上であれば$d = 1$、面内であれば$d = 2$、３次元空間内であれば$d = 3$）である。

ランダムウォークの１ステップの平均速度は、

$$\overline{v_{RW}} = \frac{\Delta l}{\Delta t} \tag{2}$$

であるので、

$$D_{RW} = \frac{1}{2d}(\overline{v_{RW}})^2 \Delta t \tag{3}$$

フォノン(格子振動を量子化した準粒子、素励起ともよばれる)や金属中の電子やなどの現実の散乱は、散乱後の角度は粒子の入射角に依存し、衝突の前後で速さやエネルギーが変化しない弾性散乱である場合も、それらが変化する非弾性散乱で場合もあり、一回の散乱をランダムウォークにより近似することはできない。

このような散乱を考慮した一般の場合においても下記の (4)式により拡散係数を定義できる。なお以下では簡単のため、拡散の次元d を１として考察するが、d の値を変えれば一般の次元に適用可能となる [2]

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t}\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle \tag{4}$$

この式は、拡散係数は時間t経過時の位置の初期位置からの変位の２乗から、tを∞にしたときの極限として表されることを示している。なお、体系中に存在するn個の粒子に関する平均値を記号〈 〉により表示した。

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} f_i(t) \tag{5}$$

対象とする体系が熱平衡状態にあるとき、このような平均はアンサンブル(ensemble)平均とよばれる。

位置は速度の積分により表示されるので、

$$x(t) = x(0) + \int_0^t v(t')dt' \tag{6}$$

であるから、

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t} < \left(\int_0^t v(t')dt'\right)^2 > \tag{7}$$

積分変数t'にそれぞれ、t_1とt_2を代入し、積分の積を２重積分に書き換えても値は変わらないので、

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t} < \int_0^t \int_0^t v(t_1)v(t_2)\, dt_1 dt_2 > \tag{8}$$

積分と粒子に関する平均の順序を変更しても値は変化しないので、

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t}\int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle\, dt_1 dt_2 \tag{9}$$

$t_2 \geq t_1$の領域において$t_d = t_2 - t_1$と定義し、t_dとt_1に関する積分に変換すると、

$$D_1 = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t}\int_0^t \int_0^{t_1} \langle v(t_1)v(t_1 + t_d) \rangle\, dt_d dt_1 \tag{10}$$

$t_1 \geq t_2$の領域においては$t_d = t_1 - t_2$と定義し、t_dとt_2に関する積分に変換すると、

$$D_2 = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t}\int_0^t \int_0^{t_2} \langle v(t_2)v(t_2 + t_d) \rangle\, dt_d dt_2 \tag{11}$$

上記２式の積分値は同一であり、平衡状態では時間の平行移動に対してアンサンブル平均は不変であるから、〈 〉の中のt_1とt_2を 0 としても値は変化しない。

* 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

従って、

$$D = D_1 + D_2$$

$$= \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^{t'} \langle v(0)v(t_d)\rangle\, dt_d dt' \qquad (12)$$

$\lim_{t'\to\infty} \int_0^{t'} \langle v(0)v(t_d)\rangle\, dt_d$が一定値 V_{cor} に収束する場合は[3, 4]

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t V_{cor}\, dt_1 = V_{cor}$$

$$= \int_0^\infty \langle v(0)v(t)\rangle\, dt \qquad (13)$$

弾性的（衝突の前後で速度の絶対値とエネルギーが保存される）で、散乱確率が粒子の入射角と出射角に依存し、散乱角度が小さいほど散乱確率が大きい場合には、初期速度ベクトルの履歴を失うまでには多くの散乱を受ける必要がある。このような場合にも(13)式に示されるように粒子の速度の時間相関関数により拡散係数を定義できる。

一般に輸送性質の時間相関関数による表示はグリーン・久保公式とよばれており[5, 6]、(13)式による拡散係数の定義はグリーン・久保公式の拡散係数への適用に対応する。

２．易動度と拡散係数

2.1　平衡状態、定常非平衡状態、非定常非平衡状態

本講座の第５回において微粒子のブラウン運動を考察した。ブラウン運動は熱平衡状態においても生じ、特に溶媒の密度と微粒子の密度が等しい場合には重力による下方への引力や浮力も生じないので、溶媒中の微粒子の運動は完全に等方的である。このような熱平衡状態においても微粒子は動いており、それを顕微鏡などで観測すれば拡散係数が決定できることが本質的である。それに対して電気伝導率や電子の易動度は電場が存在する場合にのみ定義可能である。（もちろん電場を無限小にしたときの極限として定義することはできる。）同様に熱伝導率も温度勾配が存在するときにのみ定義可能である。

微粒子の密度が溶媒の密度より大きい場合には重力により沈降する。微粒子は沈降力により加速されるが、溶媒との摩擦により、微粒子の平均沈降速度は沈降力に比例する一定値となり、その比例係数として易動度(mobility)が定義できることを第５回において述べた。この描像は垂直方向に無限に伸びた管の中の液体中を微粒子が沈降することに対応している。電圧のかかった電線（十分長くて両端の影響は無視できるものとする）中の電子の運動、電子の易動度、電気伝導率に関しても同様の考察が可能で、これらは「定常非平衡状態」として理解される

さらに、微粒子の沈降において管の下端が閉じられている場合には、本講座の第５回の図２に示したように沈降平衡が成立し、Perrin の実験により Einstein の式（第５回の(1)式）が検証されている。

一方、液体中の一点に微粒子を多数注入すると時間の経過とともに拡散し、無限時間経過したのちには液体中の微粒子濃度が均一な定常状態となる。電子の場合は電荷によるクーロン力によりお互いに反発するため、単純な拡散現象としては記述できないが、金属表面の微小領域に（できるだけ低エネルギーの）電子線パルスをあてた後の電子の分布の時間変化を第０近似として考察することができる。金属表面の微小領域を短パルス光で加熱した後の温度分布も同様に考察でき、これらは「非定常非平衡状態」として理解される。

以上のように、微粒子のブラウン運動に関しては定常非平衡状態において定義される易動度と平衡状態および非定常非平衡状態において定義される拡散係数とを関係づける揺動散逸定理の成立が証明されている。

2.2　電気伝導率の時間相関関数による表示

上記の微粒子に対する考察は「揺動散逸定理」として普遍的に成立することが明らかになり、電子に対して適用した場合に電気伝導率に関する中野・グリーン・久保公式が導かれる。

揺動散逸定理により金属中の自由電子の拡散係数と易動度に関しても下記の Einstein の式が成立する[3]。

$$D = \mu kT \qquad (14)$$

ここで、D は自由電子の拡散係数で単位は m^2s^{-1} であり、μは電子に加わる駆動力（単位:N, Newton）による易動度（移動度ともいわれる：単位:$m\,s^{-1}\,N^{-1}$）である。ブラウン運動を考察する際には上記のように駆動力に対して易動度を定義したが、自由電子の考察に際しては電場に対する易動度は電子の電荷を電荷の絶対値を考慮し$\mu' = e\mu$と再定義するとμ'の単位は $V\,s^{-1}$ となる。

このとき電気伝導率は

$$\sigma = ne\mu' = ne^2\mu \qquad (15)$$

で与えられる。ここで、n は自由電子の密度（単位体積に存在する自由電子の数）である。

$\mu = \frac{D}{kT}$ ，　$D = \int_0^\infty \langle v(0)v(t)\rangle\, dt$ を代入すると、

$$\sigma = \frac{ne^2}{kT}\int_0^{\infty}\langle v(0)v(t)\rangle\, dt \qquad (16)$$

となり、古典統計力学における電気伝導率に関する中野・グリーン・久保公式（[3]の(9.1)式）が導かれる。

３．ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則

3.1　電子を古典粒子とした場合

前節(16)式における電子速度の時間相関に関する積分は電子の拡散係数の定義であり、電子がすべて弾性的に散乱される場合には、「電子の拡散係数」は電子を担体とする「熱の拡散係数＝熱拡散率」と等しい。

熱伝導率は「熱拡散率と体積あたりの熱容量の積」である。電子を古典的な自由粒子とすると体積あたりの熱容量は、$C = (3/2)nk$であるから [7, 8]、

$$\lambda = D\cdot C = \frac{3}{2}nkD \qquad (17)$$

このときローレンツ数は

$$L_c = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\frac{3}{2}nkD}{\frac{ne^2}{kT}D\cdot T} = \frac{3}{2}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad (18)$$

となり、ドルーデの自由電子モデルに基づくローレンツ数（本講座の前回（第７回）の(3)式）が導かれる**。

3.2　フェルミ・ディラック統計に従う電子

電子はフェルミ・ディラック統計に従い、金属中の伝導電子のように電子密度が高い場合にはフェルミ分布は縮退状態であると見なせる。（半導体では電子密度が金属ほど高くないので非縮退のフェルミ分布を考える必要がある。）フェルミ粒子はフェルミの排他律により、一つの状態（スピンの状態を区別する）を１個のフェルミ粒子しか占めることができない。絶対０度ではエネルギー0 からフェルミエネルギー E_f まで１で、E_f 以上では０の階段関数となる。従って絶対 0 度のとき電子密度は下記の積分により表示される。

$$n = \int_0^{E_f} N(E)\, dE \qquad (19)$$

ここで、$N(E)$　は状態密度であり、エネルギーが E と $E + dE$ の間にある体積あたりの電子数が $N(E)dE$によって表される [9]。伝導電子のエネルギーは波数 k の２乗に比例し、次式により表される [10]。

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad (20)$$

状態密度は波数 k の密度に比例するので、(19)式の定積分を満たすためには、

$$N(E) = (3/2)n\left(E^{\frac{1}{2}}/E_f^{\frac{3}{2}}\right) \qquad (21)$$

フェルミ面上（エネルギーがフェルミエネルギーに等しい時, $E = E_f$）では

$$N(E_f) = (3/2)(n/E_f) \qquad (22)$$

電子はフェルミ・ディラック統計に従うので電気伝導に寄与するエネルギーの範囲は

$E_f \leqq E \leqq E_f + kT$であるから、$n$を $N(E_f)kT$ に置き換えると、

$$\sigma = N(E_f)kT\cdot e\mu' = N(E_f)kT\cdot e^2\mu \qquad (23)$$

フェルミ積分を用いた電子の全エネルギーの一次までの展開式は、

$$\bar{E} = \int_0^{E_f} E\cdot N(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\cdot\left(\frac{\partial\left(E\cdot N(E)\right)}{\partial E}\right)_{E=E_f}$$

$$= \int_0^{E_f} E\cdot N(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\cdot N(E_f) \qquad (24)$$

この式を温度により微分すると、フェルミ統計による電子の体積熱容量は下記となる [11]

$$C_e = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{\pi^2}{3}k^2T\cdot N(E_f) \qquad (25)$$

このとき熱拡散率と体積熱容量の積として定義される熱伝導率は、

$$\lambda = C_e\cdot\alpha = \frac{\pi^2}{3}k^2T\cdot N(E_f)\cdot\int_0^{\infty}\langle v(0)v(t)\rangle\, dt \qquad (26)$$

電子は縮退したフェルミ統計に従い、「電子の拡散係数：D 」と「電子を担体とする熱拡散率：α」が等しい弾性散乱のみの場合を考え、電気伝導率に関する Einstein の式 （(14)式）を適用すると、ローレンツ数は

$$L_{FD} = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{C_e\cdot D}{N(E_f)kT\cdot e^2\mu T} = \frac{C_e\cdot D}{N(E_f)kT\cdot e^2\frac{D}{k}}$$

$$= \frac{\frac{\pi^2}{3}k^2T\cdot N(E_f)\cdot}{N(E_f)kT\cdot\frac{e^2}{k}} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad (27)$$

ゾンマーフェルトによる値（本講座の前回（第７回）の(28)式）と一致する。この式は１個の電子が担う電荷が e, 単位電場から受ける力が e、であるため e の２乗が分母に現れ、フェルミ面近傍にあって伝導に寄与する電子 1 個の担う平均熱容量が$(3/2)nk$であることと、揺動散逸定理に表れるkTから k の２乗が分子に現れることから理解される。

3.3　中野・グリーン・久保公式

古典統計力学における電気伝導率に関する中野・グリーン・久保公式に関しては本稿第２章の(16)式においてすでに導出している。電子が縮退したフェルミ分布に従う場

合において、$N(E)$ を定義する(19)式を E に関して微分して$E=E_f$を代入すると、

$$N(E_f)=\frac{\partial n}{\partial E_f} \tag{28}$$

電気伝導率を表す(23)式に代入すると、

$$\sigma=e^2\left(\frac{\partial n}{\partial E_f}\right)D \tag{29}$$

となり、Einstein の関係式が導出される［12, 13]。

(13)式を代入して、電子の拡散係数を速度の時間相関関数による表示すると、

$$\sigma=e^2\left(\frac{\partial n}{\partial E_f}\right)\int_0^\infty\langle v(0)v(t)\rangle\,dt \tag{30}$$

となり、電気伝導率に関する中野・グリーン・久保公式の定常電気伝導（直流電圧と直流電流との線形関係）に対応する式が導出される。

４．線形応答理論

本稿においては、電子の易動度と拡散係数の間に成立する「揺動散逸定理」に基づき、電子の易動度が電子の拡散係数により記述され、散乱が弾性的である場合には場合に熱拡散率が電子の拡散係数と一致することから、ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則を導出した。

導出に際して電気伝導率は一様な外部電場のもとに定義されているが、電子の拡散係数は熱平衡状態においても定義可能である。熱伝導率は熱拡散率と体積熱容量の積として求めており、その導出において定常温度勾配を用いていないことが重要である。

これまでの教科書([8],[14],[15]など）においては、ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則は定常温度勾配における運動論的に基づき説明されてきた。それに対して本稿では揺動散逸定理に基づく伝導電子の定常状態における拡散係数と電子易動度との関係、「熱伝導率＝熱拡散率×体積比熱容量」の関係、および弾性散乱においては「電子の拡散係数：D 」と「電子を担体とする熱拡散率：α」が等しいことに基づき、ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則を導出した。

輸送係数の時間相関関数による表示は J. G. Kirkwood [16] により提示され, M. S. Green [17], 中野藤生[18] ,久保亮吾 [3], [1], 森肇 [19], 川崎恭治 [2] らにより量子統計力学・古典統計力学の重要な一翼を担う学問体系「線形応答理論」として体系化された [1-3, 6, 20]。

次回以降は時間相関関数と応答関数、緩和関数、複素アドミッタンスなどとの関係を紹介し、ナノスケールや低温での固体中の電子やフォノンによる輸送現象の解明に向けての考察を提示したい。

参考文献

[1] 戸田盛和, 久保亮五, 統計物理学,（岩波書店, 1978）, pp. 194 – 201.

[2] 川崎恭治,非平衡と相転移　-メソスケールの統計物理学-,（朝倉書店,1978）, pp. 21 – 27。

[3] 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. 585.

[4] [2]の pp. 21– 24.

[5] [1]の p.7.

[6] 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. 91-91.

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

[8] J. M. Ziman, “Electrons and Phonons, The theory of Transport Phenomena in Solids”, Oxford at the Clarendon press, 1960, p.260.

[9] [8]の pp. 100-102.

[10] [1]の p. 107.

[11] [8]の pp. 103-105.

[12] [1] の pp. 361-362. 本文献ではフェルミ面における電子の化学ポテンシャルは記号 μ で表され, 本稿のフェルミエネルギーE_f と同意である.

[13] [3]の p. 585 (9.4b)式, 偏微分の分子と分母を入れ替えた記述となっている.

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

[15] 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）.

[16] J. G. Kirkwood, “The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes Ⅰ. General Theory”, J. Chem. Phys., 1946, pp. 180-201.

[17] M. S. Green, “Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena”, J. Chem. Phys., 20, 1952, pp. 1281-95.

[18] H. Nakano, “A Method of Calculation of Electrical Conductivity”, Prog. Theor. Phys., 15, 1956 pp. 77-79.

[19] H. Mori, “A Quantum-statistical Theory of Transport Processes”, J. Phys. Soc. Japan, 11, 1956, pp. 1029-1044.

[20] 線形応答理論は輸送現象のみならず, 緩和現象, 共鳴吸収にも適用されている([1]の pp. 293-374).

[Received April 24, 2017]