

# 熱電気現象の熱力学

富永 昭

1. 熱電気現象の歴史	2
1.1 ゼーベック効果とペルティエ効果	3
1.2 発熱密度：ジュール熱とトムソン効果	5
2. エネルギー保存則：トムソンの第一関係式	10
2.1 仕事源：ゼーベック効果とジュール発熱	10
2.2 熱流密度の湧き出し	12
2.3 トムソンの第一関係式	13
3. 熱力学第二法則：トムソンの第二関係式	14
3.1 エントロピー流密度とエントロピー生成密度	14
3.2 トムソンの第二関係式	15
4. ゼーベック係数とペルティエ係数とトムソン係数の間の2つの関係	17
付録1 熱電堆とペルティエ冷凍機	21
付録2 荷電粒子気体	25
A2.1 ヴィーデマン・フランツ則とローレンツ数	25
A2.2 金属電子論	25

# 1. 熱電気現象の歴史

18世紀のブラック (J. Black、1728-99年) は、熱量と温度 $T$ とを明確に区別し、熱容量や潜熱などの概念にたどり着いた。蒸気機関の改良に従事していたワット (J. Watt、1736-1819年) にとってブラックは良き相談者だった。ラヴォアジエ (1743-94年) の著書『科学原論』はフランス革命の1789年に出版され、当時のヨーロッパ全土で標準的教科書となった。この著書に記載された元素の中に光や熱素 (カロリック) が含まれた。熱流を熱素の移動とみなすことで、熱素保存則を基本法則とする熱学が18世紀末に始まった。

19世紀に入ると、フーリエ (J. Fourier、1768-1830年) は著書『熱の解析的理論』を出版し (1812年)、フーリエ方程式とフーリエ級数を導入した。熱伝導による熱流密度

$$\widetilde{Q}_\kappa \equiv -\kappa \text{grad}T$$

と単位体積当たりの熱エネルギーの時間変化

$$C \frac{\partial T}{\partial t}$$

との関係は

$$C \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div} \widetilde{Q}_\kappa = 0$$

です。ここで $\kappa$ は熱伝導度であり、 $C$ は単位体積当たりの定圧熱容量です。 $\kappa$ と $C$ とが一定な場合には、この微分方程式はフーリエ方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \nabla^2 T = 0$$

となる。ここで

$$D \equiv \frac{\kappa}{C}$$

は拡散係数です。フーリエ方程式を解くためにフーリエ級数も導入した。これがフーリエ変換の始まりです。

エルステッド (H. C. Ørsted、1777-1851年) はボルタの電堆を電源とした電流の磁気作用を報告した (1820年)。電堆は単電池を直列接続したものです。この報告に刺激され、アンペールの法則 (1820年) が出現し、アンペール (1775-1836年) やファラデー (1791-1867年) による電磁気学研究が盛んになった。

## 1.1 ゼーベック効果とペルティエ効果

ゼーベック (T. Seebeck、1770-1831年) は熱の磁気作用を報告した (1821年)。二種類の導体を接続して輪を作り、二つの接続点を異なる温度にすると、この輪の近くに置いた磁針が振れた。この輪に電流が流れたのです。輪を断ち切ると両端に電位差が生じる。この現象は発見者の名に因んでゼーベック効果と呼ばれるようになった。熱電対でなじみのゼーベック効果は熱電気現象に関わる最初に報告です。

簡単のために、線状導体を想定し、温度勾配が正 ( $\nabla T > 0$ ) となるように、導体中の座標軸の正方向を選ぶ。ここで  $\nabla$  は軸方向の微分演算子で、 $\text{grad}T$  の軸方向成分が  $\nabla T$  です。

ゼーベック効果は温度勾配  $\nabla T$  に比例する熱起電力 (あるいはゼーベック起電力)

$$E_{\Sigma} \equiv \Sigma \nabla T \quad (1.1)$$

が存在することを意味する。比例係数  $\Sigma$  はゼーベック係数と呼ばれている。ゼーベック係数  $\Sigma$  の次元は [電位]/[温度] です。添え字  $\Sigma$  とゼーベック係数  $\Sigma$  は発見者ゼーベック (Seebeck) の頭文字 S に因む。ゼーベック係数  $\Sigma$  の値は導体の種類と温度に依存する。

カルノー (S. Carnot、1796-1832年) は著書『火の動力についての考察』(1824年) で当時は未だ確立されていない熱力学第一法則 (エネルギー保存則) を使って、原動機の効率という概念を導入した。このことは熱素保存則に基づく熱学からエネルギー保存則に基づく熱力学への転換の始まりです。現実の熱機関には「無駄」があると認識したカルノーは、「無駄」の無い理想的熱機関 (カルノー機関) を想定し、カルノー機関の効率を議論した。「無駄」をエントロピー生成と読み替えるとカルノーは後の熱力学第二法則の一步手前に居たことになる。

電気抵抗の単位に名を遺したオーム (G. S. Ohm、1789-1854年) はオームの法則を発表した (1826年)。この法則は一様温度 ( $\nabla T = 0$ ) では電流密度  $\tilde{j}$  に比例する起電力

$$E_{\sigma} \equiv \sigma^{-1} \tilde{j} \quad (1.2)$$

が生じることを意味する。(1.2) の  $\sigma$  は電気伝導率であり、導体の種類と温度に依存する。経験によれば電気伝導率  $\sigma$  は導体の種類や温度に依存するが  $\sigma \geq 0$  です。

オームの頃の実験は電源製作から始まり、オームの法則の発見につながる実験でオームが使った電源は熱電堆だった。熱電堆はゼーベック起電力の応用としての単電池を直列接続したものです。熱起電力を応用した熱電堆は化学的知識を要求されるボルタの電堆よりも製作と保守が容易だったのだろう。

こういうわけで導体中の起電力は電流密度 $\tilde{J}$ に比例する $E_\sigma$ と温度勾配 $\nabla T$ に比例するゼーベック起電力 $E_\Sigma$ との和です：

$$E = E_\sigma + E_\Sigma \quad (1.3)$$

導体中の熱流密度は、電流が流れていない ( $\tilde{J} = 0$ ) 場合には、熱伝導による熱流密度

$$\tilde{Q}_\kappa \equiv -\kappa \nabla T \quad (1.4)$$

だけです。これは温度勾配 $\nabla T$ に比例し、比例係数 $\kappa$ は熱伝導度です。経験によれば $\kappa \geq 0$ です。

ペルティエ (J. C. Peltier, 1785-1845年) は二種類の導体を直列接続して電流を流すと、一様温度 ( $\nabla T = 0$ ) でも、この接続点で電流密度 $\tilde{J}$ に比例する吸発熱が生じることを報告した (1834年)。この現象は、報告者ペルティエに因んで、ペルティエ効果と呼ばれている。ペルティエ効果による熱流密度は

$$\tilde{Q}_\Pi \equiv \Pi \tilde{J} \quad (1.5)$$

です。比例係数 $\Pi$ はペルティエ係数と呼ばれる。添え字 $\Pi$ とペルティエ係数 $\Pi$ はペルティエ効果の発見者ペルティエ (Peltier) の頭文字Pに因む。ペルティエ係数 $\Pi$ の値は導体の種類と温度に依存する。ペルティエ係数 $\Pi$ の次元は[電位]です。ペルティエ効果はペルティエ冷凍機として使われている。

導体中の熱流密度 $\tilde{Q}$ は電流密度 $\tilde{J}$ に比例する $\tilde{Q}_\Pi$ と温度勾配 $\nabla T$ に比例する $\tilde{Q}_\kappa$ との和です：

$$\tilde{Q} = \tilde{Q}_\kappa + \tilde{Q}_\Pi \quad (1.6)$$

です。

## 1.2 発熱密度：ジュール熱とトムソン効果

19世紀中頃に熱力学研究者の世代交代が始まった。新世代には熱学の絶頂期に産まれたジュール (J. P. Joule、1818-1889年)、クラウジウス (R. Clausius、1822-88年)、トムソン (W. Thomson、1824-1907年) の3人が含まれる。

ジュールは自作したボルタの電池を使って自作の電動モーターを駆動しているうちに、電気エネルギーが熱エネルギーに変換されることに気づき、電流密度 $\tilde{J}$ の2乗に比例するジュール発熱を発表した (1840年)。ジュール発熱は、導線の側壁を通して導線外へ流出する熱エネルギーです。導線の単位体積あたりのジュール発熱量は

$$\dot{q}_J \equiv \sigma^{-1} \tilde{J}^2 \geq 0 \quad (1.7)$$

です。添え字 $J$ はジュール発熱の発見者ジュールに因む。不等号は経験事実 $\sigma \geq 0$ の顯れです。

1840年代のトムソンは、ジュールの測定結果を高く評価したが、ジュールによるエネルギー変換という解釈には懐疑的だった。次に述べるトムソンの二つの悩みがエネルギー変換という解釈を妨げた。

仕事流密度 $\tilde{I}$ と熱流密度 $\tilde{Q}$ にはエネルギー流密度という共通点があるが、両者は何が違うのか？これがトムソンの悩みの一つです。また、仕事流密度を熱流密度に全て変換することが出来るが、カルノーが示したように、カルノー機関ですら仕事流密度に変換出来るのは熱流密度の一部分に過ぎない。相互変換の非対称性の所以は何か？これがトムソンの第二の悩みです。

その後のジュールは1878年迄熱の仕事当量の研究を続け、熱力学第一法則 (エネルギー保存則) の確立に寄与した功績でエネルギーの単位ジュール<sup>1</sup>に名を遺した。

エネルギー流密度は仕事流密度 $\tilde{I}$ と熱流密度 $\tilde{Q}$ との和です。示量性状態量としてのエネルギーを単位体積当たり $U$ とし、エネルギー生成密度を $\sigma_U$ とすると

---

<sup>1</sup> 栄養学の分野ではエネルギーの単位としてカロリーが使われている。カロリーには大カロリーと小カロリーとがあり紛らわしい。熱素保存則に基づく熱学の絶頂期1824年に「水 1 kg の温度を0 °Cから1 °Cに上げるのに必要な熱量」をカロリーと名づけた。カロリーという言葉には熱素説の匂いを伴う。これが大カロリーの始まりです。1888年に「水 1 g の温度を0 °Cから1 °Cに上げるのに必要な熱量」をサームと名づけ、1896年にカロリーと改称した。これが小カロリーの始まりです。1999年10月以降はジュールを基本単位として1 cal  $\equiv$  4.184 Jです。

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \text{div}(\tilde{Q} + \tilde{I}) = \sigma_U$$

です。定常状態では

$$\text{div}(\tilde{Q} + \tilde{I}) = \sigma_U$$

です。

19世紀前半に確立された熱力学第一法則（エネルギー保存則）は経験則「エネルギーは不生不滅」、すなわち、エネルギー生成密度の値はゼロです：

$$\sigma_U = 0$$

エネルギー生成密度という概念があるがその値は、熱力学第一法則により、ゼロです。熱力学第一法則が受け容れられるにつれて、エネルギー生成密度という概念が疎かにされる傾向がある。

トムソンは熱力学的温度と温度目盛りを1848年に導入した。この功績でトムソンはケルビン郷<sup>2</sup>となった（1892年）。ケルビン郷トムソンは熱力学的温度の単位ケルビンに名を遺した。

クラウジウス（1850年）とトムソン（1851年）により独立に熱力学第二法則が提唱された。この熱力学第二法則は定性的表現にとどまる。

電流の流れている導体の発熱量密度 $\dot{q}$ は、導体の温度 $T$ が一様（ $\nabla T = 0$ ）の場合には電流密度 $\tilde{J}$ の2乗に比例するジュール発熱(1.7)だけです。しかし、温度勾配 $\nabla T$ が有限の場合には電流密度 $\tilde{J}$ と温度勾配 $\nabla T$ との積 $\tilde{J} \nabla T$ に比例する発熱量密度

$$\dot{q}_\Theta \equiv \Theta \tilde{J} \nabla T \quad (1.8)$$

も存在する（1854年）。このことは、発見者トムソンに因みトムソン効果と呼ばれている。添え字 $\Theta$ とトムソン係数 $\Theta$ はトムソン（Thomson）の頭文字Tに因む。トムソン係数 $\Theta$ も導体の種類と温度に依存する。トムソン係数 $\Theta$ の次元はゼーベック係数 $\Sigma$ の次元と同じ[電位]/[温度]です。

$\nabla T > 0$ となるように座標軸の正方向を選んだので、(1.8)によれば、 $\dot{q}_\Theta$ と $\Theta \tilde{J}$ とは符号が同じです。 $\Theta \tilde{J} < 0$ の場合には $\dot{q}_\Theta < 0$ なのでトムソン効果は導線の側壁を通して導線外から吸い込む熱エネルギー流です。

<sup>2</sup> ケルビン郷のケルビンとはトムソンが研究生生活を行ったグラスゴーにあるケルビン川に因む。

電流の流れている導体の発熱量密度はジュール発熱とトムソン効果とを併せた

$$\dot{q} = \dot{q}_J + \dot{q}_\Theta \quad (1.9)$$

です。 $\dot{q} < 0$ では吸熱です。 $\dot{q}_J > 0$ なので、吸熱 $\dot{q} < 0$ のためには $\dot{q}_\Theta < -\dot{q}_J$ が必要です。

発熱量密度 $\dot{q}$ の電流密度 $\tilde{J}$ 依存性を調べよう。電流密度 $\tilde{J}$ の大きさが充分小さい ( $|\tilde{J}| \ll \sigma|\Theta|\nabla T$ ) 場合には

$$\dot{q} \simeq \dot{q}_\Theta$$

ですが、 $\tilde{J}$ の大きさが充分大きい ( $|\tilde{J}| \gg \sigma|\Theta|\nabla T$ ) 場合には

$$\dot{q} \simeq \dot{q}_J$$

です。

一般には発熱量密度 $\dot{q}$ は電流密度 $\tilde{J}$ の2次式であり、

$$\dot{q} = \frac{1}{\sigma} \tilde{J} (\tilde{J} - \tilde{J}_\Theta)$$

ただし

$$\tilde{J}_\Theta \equiv -\sigma\Theta\nabla T$$

です。 $\tilde{J}_\Theta$ と $\Theta$ とは符号が逆です。

$\dot{q} = 0$ となるのは $\tilde{J} = 0$ と $\tilde{J} = \tilde{J}_\Theta$ の場合だけです。 $\tilde{J} = \tilde{J}_\Theta \neq 0$ では、ジュール発熱

$$\dot{q}_\sigma \equiv -W_\sigma = \frac{1}{\sigma} \tilde{J}^2 \geq 0$$

とトムソン効果による吸熱

$$-\frac{1}{\sigma} J_\Theta^2 = -\sigma(\Theta\nabla T)^2$$

とが釣り合って、 $\dot{q} = 0$ となる。

吸熱 $\dot{q} < 0$ となるのは、 $\tilde{J}_\Theta > 0$  (すなわち $\Theta < 0$ ) の場合には $0 < \tilde{J} < \tilde{J}_\Theta$ に制限され、 $\tilde{J}_\Theta < 0$  (すなわち $\Theta > 0$ ) の場合には $\tilde{J}_\Theta < \tilde{J} < 0$ に制限される。

発熱量密度 $\dot{q}$ が最小値

$$\dot{q}_{min} \equiv -\frac{1}{\sigma} \left( \frac{1}{2} \tilde{J}_\Theta \right)^2 \leq 0$$

をとるのは

$$\tilde{J} = \frac{1}{2} \tilde{J}_\Theta$$

の場合です。

発熱量密度 $\dot{q}$ の電流密度 $\tilde{J}$ 依存性を使うと、トムソン係数 $\Theta$ の値を実験的に決めることが出来る。トムソン係数 $\Theta$ を推定する実験を想像してみよう。1本の導線上で距

離 $\ell$ だけ離れた二点を温度 $T_C$ と $T_H > T_C$ の熱浴に接触している。この二点間では導線の側壁は外界から電氣的に絶縁されているとする。この二点の中央の温度 $T$ の電流密度 $\tilde{J}$ 依存性を考察する。 $\tilde{J} = 0$ あるいは $\tilde{J} = \tilde{J}_\Theta$ つまり $\dot{q} = 0$ の場合には $T = T_M$ とする。例えば $\Theta > 0$ の場合を想定すると、 $\tilde{J} < 0$ あるいは $\tilde{J} > \tilde{J}_\Theta$ では $\dot{q} > 0$ なので $T > T_M$ ですが、 $0 < \tilde{J} < \tilde{J}_\Theta$ では $\dot{q} < 0$ なので $T < T_M$ です。

二点の中央の温度 $T$ の電流密度 $\tilde{J}$ 依存性を観測すると $\tilde{J}_\Theta$ の値が決まる。そうすると

$$\Theta = -\frac{\tilde{J}_\Theta}{\sigma \nabla T} = -\frac{\ell}{T_H - T_C} \frac{\tilde{J}_\Theta}{\sigma}$$

が推定できる。

こういうわけで、トムソン係数 $\Theta$ は他の導体に頼ること無く実験的に推定可能です。他の導体に頼ること無く実験的に推定可能なことはゼーベック係数 $\Sigma$ やペルティエ係数 $\Pi$ とは異なるトムソン係数だけの特徴です。

トムソンは、 $\nabla T \neq 0$ の場合の発熱量密度 $\dot{q}$ の $\tilde{J}$ 依存性を測定し、 $\tilde{J}_\Theta$ を求めることで、トムソン係数 $\Theta$ の値を推定した（1854年）。亜鉛や銅では $\Theta > 0$ だが、コバルト、ニッケル、鉄では $\Theta < 0$ で、鉛では $\Theta \simeq 0$ だった。

トムソン効果の発見（1854年）で熱電気現象に特徴的な効果が出揃った。ゼーベック効果とペルティエ効果とトムソン効果の三効果です。この三効果に対応するゼーベック係数 $\Sigma$ とペルティエ係数 $\Pi$ とトムソン係数 $\Theta$ とは熱電気現象に特有な輸送係数です。

エネルギー変換という解釈を真摯に受け止めたクラウジウスの1854年論文は画期的です。

まず、温度 $T$ の面を通り抜けるエントロピー流密度 $\tilde{S}$ を導入し、熱流密度は $\tilde{Q} \equiv T\tilde{S}$ とした。従って、熱流密度 $\tilde{Q}$ と仕事流密度 $\tilde{I}$ との違いはエントロピー流密度 $\tilde{S}$ との関わりの有無にある。これでトムソンの悩みの一つが解消した。

次に、定常状態では、「エントロピー流密度 $\tilde{S}$ は湧き出すことはあるが吸い込むことはない」

$$\text{div} \tilde{S} \geq 0 \tag{1.11}$$

とした。クラウジウスの不等式と呼ばれている(1.11)は熱力学第二法則の最初の定式化です。定常状態ではエントロピー流密度の湧き出し $\text{div} \tilde{S}$ とエントロピー生成密度 $\sigma_S$ との関係は



$$\operatorname{div} \tilde{\mathcal{S}} = \sigma_S \quad (1.12)$$

であり、クラウジウスの不等式(1.11)は熱力学第二法則

$$\sigma_S \geq 0 \quad (1.13)$$

を意味するからです。カルノーの「無駄」に対応するのがエントロピー生成密度 $\sigma_S$ です。仕事流密度と熱流密度との相互変換が非対称になるのはクラウジウスの不等式の顕れです。これで、トムソンの悩みは全て解消した。

1854年はトムソン効果とクラウジウスの不等式とが発見されたという意味で、熱電気現象にとっても非平衡状態の熱力学にとっても記念すべき年です。

## 2. エネルギー保存則：トムソンの第一関係式

線状導体の中のエネルギー流密度  $\tilde{Q} + \tilde{I}$  の湧き出し  $\text{div}(\tilde{Q} + \tilde{I})$  は、導体の径方向への湧き出しである発熱量密度  $\dot{q}$  と軸方向への湧き出し  $\nabla(\tilde{Q} + \tilde{I})$  との和です：

$$\text{div}(\tilde{Q} + \tilde{I}) = \dot{q} + \nabla(\tilde{Q} + \tilde{I})$$

従って、定常状態の熱力学第一法則（エネルギー保存則）

$$\text{div}(\tilde{Q} + \tilde{I}) = 0$$

は

$$\dot{q} + \nabla(\tilde{Q} + \tilde{I}) = 0 \quad (2.1)$$

です。熱力学第一法則(2.1)を議論したい。

### 2.1 仕事源：ゼーベック効果とジュール発熱

電流による電気的エネルギー流密度すなわち仕事流密度  $\tilde{I}$  は、導体中の電位を  $\phi$  とすると。

$$\tilde{I} = \phi \tilde{J}$$

です。これを使うと、仕事源すなわち電気的エネルギー流密度の湧き出し

$$W \equiv \text{div} \tilde{I}$$

は、

$$\text{div} \tilde{I} = \tilde{J} \nabla \phi + \phi \text{div} \tilde{J}$$

です。更に、定常状態での電荷保存則

$$\text{div} \tilde{J} = 0$$

を使うと

$$\text{div} \tilde{I} = \tilde{J} \nabla \phi$$

です。

側壁が電気的に絶縁された線状導体の断面内では電位は一様とすると、導体の軸方向起電力は

$$E \equiv -\nabla \phi$$

です。これを使うと

$$W \equiv \text{div} \tilde{I} = -\tilde{J} E \quad (2.2)$$

です。

導体中の起電力 $E$ は、ゼーベック効果による起電力

$$E_{\Sigma} \equiv \Sigma \nabla T \quad (1.1)$$

と電気伝導率 $\sigma$ に反比例する起電力

$$E_{\sigma} \equiv \frac{1}{\sigma} \tilde{J} \quad (1.2)$$

との和

$$E = E_{\sigma} + E_{\Sigma} \quad (1.3)$$

です。ここで、ゼーベック係数 $\Sigma$ と電気伝導率 $\sigma \geq 0$ とは、温度 $T$ に依存する物性定数であり、いずれも輸送係数の仲間です。

従って、仕事源(2.2)は

$$W \equiv \text{div} \tilde{I} = W_{\sigma} + W_{\Sigma} \quad (2.3)$$

です。ここで

$$W_{\Sigma} \equiv -\Sigma \tilde{J} \nabla T \quad (2.4)$$

はゼーベック効果による仕事源であり、

$$W_{\sigma} \equiv -\tilde{J} E_{\sigma} = -\frac{1}{\sigma} \tilde{J}^2 = -\dot{q}_J \leq 0 \quad (2.5)$$

はジュール発熱による仕事流密度の散逸です。

従って、仕事源すなわち仕事流 $\tilde{I}$ の湧き出し(2.3)は、その径方向部分が(2.5)で、軸方向部分が(2.4)です：

$$W \equiv \text{div} \tilde{I} = -\dot{q}_J + W_{\Sigma} \quad (2.6)$$

(2.3)によれば、仕事源は電流密度 $\tilde{J}$ の2次式です：

$$W \equiv \text{div} \tilde{I} = -\frac{1}{\sigma} \tilde{J} (\tilde{J} - \tilde{J}_{\Sigma}) \quad (2.7)$$

ただし

$$\tilde{J}_{\Sigma} \equiv -\Sigma \sigma \nabla T$$

です。

(2.7)によれば、 $W > 0$ となる電流密度 $\tilde{J}$ の範囲は制限される。 $\tilde{J}_{\Sigma} > 0$ の場合には $0 < \tilde{J} < \tilde{J}_{\Sigma}$ に制限され、 $\tilde{J}_{\Sigma} < 0$ の場合には $\tilde{J}_{\Sigma} < \tilde{J} < 0$ に制限される。 $\tilde{J} = \tilde{J}_{\Sigma}/2$ で $W > 0$ は最大値

$$\frac{1}{\sigma} \left( \frac{\tilde{J}_{\Sigma}}{2} \right)^2 = \sigma \left( \frac{\Sigma \nabla T}{2} \right)^2$$

をとる。これは熱電気現象を使って発電する際に取り出し可能な出力電力密度の上限です。

## 2.2 熱流密度の湧き出し

熱流密度の湧き出し  $\text{div} \widetilde{Q}$  も径方向の湧き出しである発熱量密度  $\dot{q}$  と軸方向の湧き出し  $\nabla \widetilde{Q}$  との和です：

$$\text{div} \widetilde{Q} = \dot{q} + \nabla \widetilde{Q}$$

ジュール発熱

$$\dot{q}_J \equiv \frac{1}{\sigma} \widetilde{J}^2 \geq 0 \quad (1.7)$$

とトムソン効果

$$\dot{q}_\Theta \equiv \Theta \widetilde{J} \nabla T \quad (1.8)$$

を使うと、発熱量密度は

$$\dot{q} = \dot{q}_J + \dot{q}_\Theta \quad (1.9)$$

です。

熱伝導による熱流密度

$$\widetilde{Q}_\kappa \equiv -\kappa \nabla T \quad (1.4)$$

とペルティエ効果による熱流密度

$$\widetilde{Q}_\Pi \equiv \Pi \widetilde{J} \quad (1.5)$$

とを使うと

$$\widetilde{Q} = \widetilde{Q}_\kappa + \widetilde{Q}_\Pi \quad (1.6)$$

です。熱伝導度  $\kappa$  とペルティエ係数  $\Pi$  とは、いずれも温度  $T$  に依存する輸送係数の仲間です。

軸方向の湧き出し

$$\nabla \widetilde{Q} = \nabla \widetilde{Q}_\kappa + \nabla \widetilde{Q}_\Pi$$

を調べよう。まず、

$$\nabla \widetilde{Q}_\Pi = \widetilde{J} \nabla \Pi + \Pi \nabla J$$

に定常状態の電荷保存則  $\nabla \widetilde{J} = 0$  を使うと

$$\nabla \widetilde{Q}_\Pi = \widetilde{J} \nabla \Pi = \widetilde{J} \frac{d\Pi}{dT} \nabla T$$

です。次に、

$$\widetilde{Q}_\kappa \equiv -\kappa \nabla T \quad (1.4)$$

を使うと

$$\nabla \tilde{Q}_x \equiv -\kappa \nabla^2 T - \frac{d\kappa}{dT} (\nabla T)^2$$

なので、温度勾配  $\nabla T$  について1次までの近似では

$$\tilde{Q}_x \simeq 0$$

です。従って、 $\nabla T$  について1次までの近似で

$$\nabla \tilde{Q} \simeq \nabla \tilde{Q}_\Pi = \frac{d\Pi}{dT} \tilde{J} \nabla T \quad (2.8)$$

です。

## 2.3 トムソンの第一関係式

トムソン効果による発熱量密度

$$\dot{q}_\Theta \equiv \Theta \tilde{J} \nabla T \quad (1.8)$$

と(2.4)と(2.5)と(2.8)とを使うと、熱力学第一法則(2.1)は、温度勾配  $\nabla T$  について1次までの近似で、

$$\Theta \tilde{J} \nabla T + \left( \frac{d\Pi}{dT} - \Sigma \right) \tilde{J} \nabla T = 0$$

です。これには電気伝導度  $\sigma$  に関わる項も熱伝導度  $\kappa$  に関わる項も含まれていない。

これが任意の  $\tilde{J} \nabla T$  に対して成り立つための必要十分条件は

$$\Theta = \Sigma - \frac{d\Pi}{dT} \quad (2.9)$$

です。

トムソン係数  $\Theta$  とペルティエ係数  $\Pi$  とゼーベック係数  $\Sigma$  との間の関係式(2.9)は、発見者トムソンに因んで、トムソンの第一関係式と呼ばれている。これは熱力学第一法則(2.1)の顕れです。

### 3. 熱力学第二法則：トムソンの第二関係式

熱力学第一法則を満足している状態が全て実現されるわけでは無い。実現されるのは熱力学第二法則をも満足している状態だけです。熱力学第二法則はエントロピー生成密度 $\sigma_s$ は負になることが無いという経験則です。

熱伝導度 $\kappa$ 、電気伝導率 $\sigma$ 、ゼーベック係数 $\Sigma$ 、ペルティエ係数 $\Pi$ 、トムソン係数 $\Theta$ はすべて熱電気現象に関わる輸送係数です。輸送係数には熱力学第二法則による制限もある。

#### 3.1 エントロピー流密度とエントロピー生成密度

導体中のエントロピー流密度 $\tilde{S}$ の湧き出し $\text{div}\tilde{S}$ を議論しよう。

クラウジウス（1854年）によれば、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ と熱流密度 $\tilde{Q}$ の関係は

$$\tilde{S} \equiv \frac{1}{T} \tilde{Q} \quad (3.1)$$

なので、エントロピー流密度の径方向の湧き出しは発熱量密度 $\dot{q}$ に伴う

$$\frac{\dot{q}}{T}$$

です。

エントロピー流密度の湧き出し $\text{div}\tilde{S}$ もエントロピー流密度 $\tilde{S}$ の軸方向の湧き出し $\nabla\tilde{S}$ とエントロピー流密度径方向の湧き出し

$$\frac{\dot{q}}{T}$$

との和です：

$$\text{div}\tilde{S} = \frac{\dot{q}}{T} + \nabla\tilde{S}$$

定常状態のエントロピー流密度の湧き出しは

$$\text{div}\tilde{S} = -\frac{1}{T} (\tilde{S} \nabla T + \nabla\tilde{I}) \quad (3.2)$$

です。なぜなら、定常状態の熱力学第一法則

$$\dot{q} + \nabla(\tilde{Q} + \tilde{I}) = 0 \quad (2.1)$$

に(3.1)を使うと

$$\dot{q} + T \nabla\tilde{S} = -\tilde{S} \nabla T - \nabla\tilde{I}$$

となるからです。

エントロピー流密度 $\tilde{S}$ は熱伝導による熱流密度(1.4)に対応するエントロピー流密度

$$\tilde{S}_k \equiv -\frac{\kappa}{T} \nabla T$$

とペルティエ効果に伴う熱流密度(1.4)に対応するエントロピー流密度

$$\tilde{S}_\Pi \equiv \frac{\Pi}{T} \tilde{J} \quad (3.3)$$

との和です：

$$\tilde{S} = \tilde{S}_k + \tilde{S}_\Pi \quad (3.4)$$

です。

エントロピー生成密度 $\sigma_S$ は定常状態ではエントロピー流密度の湧き出し(3.2)に等しい：

$$\sigma_S = \nabla \tilde{S} + \frac{\dot{q}}{T} = \frac{1}{T} \left[ \frac{1}{\sigma} \tilde{J}^2 + \frac{\kappa}{T} (\nabla T)^2 + \left( \Sigma - \frac{\Pi}{T} \right) \tilde{J} \nabla T \right] \quad (3.5)$$

これを導出しよう。定常状態での電荷保存則 $\nabla \tilde{J} = 0$ を考慮すると

$$\nabla \tilde{I} = \tilde{J} \nabla \phi$$

なので、定常状態のエントロピー流密度の湧き出し(3.2)は

$$\nabla \tilde{S} + \frac{\dot{q}}{T} = -\frac{1}{T} \left( \tilde{S} \nabla T + \tilde{J} \nabla \phi \right)$$

です。さらに

$$E = E_\sigma + E_\Sigma \quad (1.3)$$

から得られる

$$-\nabla \phi = \frac{1}{\sigma} \tilde{J} + \Sigma \nabla T$$

と

$$\tilde{S} = \tilde{S}_k + \tilde{S}_\Pi \quad (3.4)$$

とを使うと(3.5)が得られる。

## 3.2 トムソンの第二関係式

ペルティエ係数 $\Pi$ の単位が[電位]に等しく、ゼーベック係数 $\Sigma$ の次元が[電位]/[温度]であることを使うと、

$$\Pi \propto \Sigma T$$

という関係が期待される。これは次元解析の結果なので比例係数は無次元量です。

トムソン (1856年) はこの無次元量を1とした：

$$\Pi = \Sigma T \quad (3.6)$$

これは後にトムソンの第二関係式と呼ばれるようになった。

定常状態のエントロピー生成密度

$$\sigma_S = \nabla \tilde{S} + \frac{\dot{q}}{T} = \frac{1}{T} \left[ \frac{1}{\sigma} \tilde{J}^2 + \frac{\kappa}{T} (\nabla T)^2 + \left( \Sigma - \frac{\Pi}{T} \right) \tilde{J} \nabla T \right] \quad (3.5)$$

の右辺は数学的には $\tilde{J}$ と $\nabla T$ の2次形式です。 $\tilde{J}^2$ に比例する項と $(\nabla T)^2$ に比例する項と積 $\tilde{J} \nabla T$ に比例する項とからなる。

「エントロピー生成密度 $\sigma_S$ は負になることが無い」という経験則が熱力学第二法則です。

熱力学第二法則によれば、(3.5)の右辺は $\tilde{J}$ と $\nabla T$ の正值2次形式です。すなわち、定常状態の熱力学第二法則によれば

$$\sigma \geq 0 \quad \text{と} \quad \kappa \geq 0$$

だけでなく、

$$\Pi = \Sigma T \quad (3.6)$$

です。当然の常識だった $\sigma \geq 0$ と $\kappa \geq 0$ だけでなく、(3.6)も定常状態の熱力学第二法則の顕れです。

エントロピー生成密度(3.5)は、(3.6)により、

$$\nabla \tilde{S} + \frac{\dot{q}}{T} = \frac{\tilde{J}^2}{T\sigma} + \kappa \left( \frac{\nabla T}{T} \right)^2$$

です。この右辺第1項はジュール発熱によるエントロピー生成であり、第2項は熱伝導によるエントロピー生成です。ジュール発熱と熱伝導とは不可逆過程ですが、ゼーベック効果、ペルティエ効果。トムソン効果は全て可逆過程です。つまり、電気伝導率 $\sigma \geq 0$ と熱伝導度 $\kappa \geq 0$ は不可逆過程の輸送係数ですが、ゼーベック係数 $\Sigma$ とペルティエ係数 $\Pi$ とトムソン係数 $\Theta$ とは可逆過程の輸送係数です。

トムソンの第二関係式(3.6)は熱力学第二法則（クラウジウスの不等式）の顕れなので、1856年のトムソンは熱力学第一法則だけでなく、クラウジウスの不等式をも完全に受け容れていたのだろう。



## 4. ゼーベック係数とペルティエ係数とトムソン係数の間の2つの関係

ゼーベック係数 $\Sigma$ 、ペルティエ係数 $\Pi$ 、トムソン係数 $\Theta$ の間には2つの熱力学的関係式、すなわち、トムソンの第一関係式とトムソンの第二関係式がある (W. Thomson, 1856年)。それぞれ、熱力学第一法則と第二法則の顕れです。

トムソンの第二関係式の影響は甚大です。

まず、熱力学的温度 $T$ は正なので、トムソンの第二関係式(3.6)によれば、ペルティエ係数 $\Pi$ とゼーベック係数 $\Sigma$ とは符号が同じです。

次に、トムソンの第一関係式

$$\Theta = \Sigma - \frac{d\Pi}{dT} \quad (2.9)$$

は、トムソンの第二関係式

$$\Pi = \Sigma T \quad (3.6)$$

を使うと、

$$\Theta = T \frac{d\Sigma}{dT} \quad (4.1)$$

です。これを導出するには、トムソンの第二関係式(3.6)を $T$ で微分すると得られる

$$\frac{d\Pi}{dT} = \Sigma + T \frac{d\Sigma}{dT}$$

と(2.9)から $d\Pi/dT$ を消去すればよい。

熱力学的温度 $T$ は正なので、(4.1)によれば、トムソン係数 $\Theta$ と $d\Sigma/dT$ とは同符号です。

また、(4.1)によれば、ゼーベック係数は

$$\Sigma = \int_0^T \frac{\Theta}{T} dT \quad (4.2)$$

です。この積分で決めた $\Sigma$ を絶対熱電能と呼ぶこともある。

ゼーベック係数 $\Sigma$ とペルティエ係数 $\Pi$ とトムソン係数 $\Theta$ の間の熱力学的関係は(3.6)と(4.1)の二つです。 $\Sigma$ が判るとトムソンの第二関係式

$$\Pi = \Sigma T \quad (3.6)$$

により、 $\Pi$ が決まる。 $\Sigma$ の温度依存性が判ると

$$\Theta = T \frac{d\Sigma}{dT} \quad (4.1)$$

により、 $\Theta$ が決まる。

ゼーベック係数 $\Sigma$ の温度 $T$ 依存性が判明すると、ペルティエ係数 $\Pi$ とトムソン係数 $\Theta$ が決まる。例えば、温度 $T$ に依らず $\Sigma = 0$ の導体では、 $\Pi = 0$ かつ $\Theta = 0$ です。実際、20世紀に発見された超伝導体では $\Sigma = 0$ です。また、ゼーベック係数 $\Sigma$ が温度 $T$ の $n$ 乗に比例する $\Sigma \propto T^n$ の場合には

$$\Pi = \Sigma T \propto T^{n+1}$$

$$\Theta = T d\Sigma/dT \propto nT^{n-1}$$

です。特に、 $n = 0$ の場合には、

$$\Pi \propto T$$

$$\Theta = 0$$

となり、 $n = 1$ の場合には

$$\Sigma \propto T$$

$$\Pi \propto T^2$$

$$\Theta \propto T^0$$

となる。

平衡状態の熱力学では馴染みの示量性状態量が熱電気現象の熱力学的議論には見当たらないことに注意しよう。

熱電気現象の熱力学的議論はトムソンにより1856年に完成された。平衡状態の熱力学の建設に欠かせない示量性状態量としてのエントロピーが導入されたのはクラウジウスによる1865年論文です。平衡状態の熱力学は、その後、主にギブズ (J. W. Gibbs, 1839-1903年) により建設された (1876年と1878年)。

最後に、用語エントロピーと示量性状態量としてのエントロピーと「孤立系のエントロピー増大則」に触れよう。

クラウジウスが示量性状態量としてのエントロピーを導入したのは1865年論文です。この論文で初めて使われたエントロピーという用語は、クラウジウスによる造語です。変換を意味するギリシャ語  $\tau\rho o\pi\acute{\eta}$  に由来することから判断すると、ジュール発熱 (1840年) 以降のクラウジウスはエネルギー変換に拘り続けたことになる。

示量性エントロピーを単位体積当たり $S$ とすると、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ やエントロピー生成密度 $\sigma_S$ との関係は、微分形式では

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \text{div}\tilde{S} = \sigma_S \quad (4.3)$$

です。この数式表現にはエントロピーが示量性状態量であることだけが使われています。(4.3)は、定常状態 ( $\partial S/\partial t = 0$ ) では、(1.12)となる。

(4.3)を3次元空間の閉空間内で体積積分すると、積分表示

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint S d^3r + \iint \tilde{S} d^2r = \iiint \sigma_S d^3r \quad (4.4)$$

が得られる。積分表示の左辺第2項はこの閉空間の表面を構成する閉曲面上での面積分です。

この閉空間が孤立系の場合には、閉空間の表面を通り抜けるエントロピー流密度 $\tilde{S}$ が零なので $\tilde{S}$ の面積分も零となり、(4.4)は

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint S d^3r = \iiint \sigma_S d^3r \quad (4.5)$$

です。この左辺は孤立系のエントロピー総量の時刻依存性です。

熱力学第二法則

$$\sigma_S \geq 0 \quad (1.13)$$

はエントロピー生成密度は負にならないとの経験則です。(4.5)に(1.13)を考慮すると、(4.5)の右辺は負にならない。同じことですが、熱力学第二法則は孤立系のエントロピー総量は時の経過につれて減少することがないことを意味する。このために、熱力学第二法則(1.13)が「孤立系のエントロピー増大則」と呼ばれる。同じことですが、「孤立系のエントロピー増大則」は熱力学第二法則(1.13)を孤立系に適用した結果です。

孤立系だけに限定するなら、熱力学第二法則は示量性状態量としてのエントロピーに関わる経験則ですが、開放系を含む熱力学第二法則(1.13)はエントロピー生成密度に関わる経験則です。

「孤立系のエントロピー増大則」を簡略化して「エントロピー増大則」と呼ぶことがあるが、「エントロピー増大則」という言葉は誤解を招きやすい。平衡状態の熱力学には状態量だけが登場し、エントロピー流密度やエントロピー生成密度のような不可逆過程の熱力学用語が登場しない。平衡状態の熱力学だけを学んだ人は「エントロピー増大則」のエントロピーは、孤立系か開放系かに関わらず、示量性状態量としてのエントロピーであると誤解する可能性がある。

熱電気現象の熱力学が進歩した19世紀には、電磁気学も進歩した。電磁気現象ではファラデー（1791-1867年）の力線イメージにマクスウェル（1831-79年）が数式表現を与え（1864年）、電磁波という言葉を使ったのは1868年論文です。

完成度が高いマクスウェル電磁気学には、不可解な電磁気現象が残された。アンペールの単極モーターやファラデーの単極誘導とマイケルソン・モーリーの実験（1887年）です。座標変換に着目すると、古典力学の常識であるガリレイ変換ではないローレンツ変換を受け容れる必要があった。

アインシュタイン（1879-1955年）は、数学的美意識から古典力学もローレンツ変換に従うとして特殊相対論（1905年）を提唱した。

以後、慣性系から慣性系への座標変換は、電磁気学も力学も、ローレンツ変換に従うことになり、ガリレイやニュートン以来の絶対座標が消え去った。

## 付録1 熱電堆とペルティエ冷凍機

熱電気現象を利用する装置は、ゼーベック効果を利用する熱電堆とペルティエ効果を利用するペルティエ冷凍機に大別される。いずれも2種類の導体を使う。2種類の導体に対応してゼーベック係数を $\Sigma_1$ と $\Sigma_2$ とする。トムソンの第二関係式

$$\Pi = \Sigma T \quad (3.6)$$

により、2種類の導体に対応して、 $\Pi_1 = T\Sigma_1$ と $\Pi_2 = T\Sigma_2$ です。

ゼーベック係数の温度依存性を模式的に図A1.1に示した。この図は

$$\Sigma_1 > 0 > \Sigma_2$$

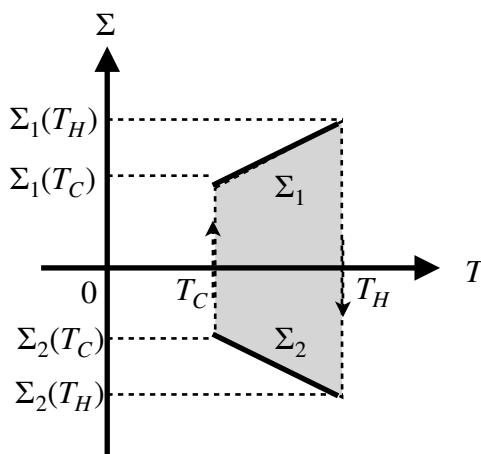
の場合です。

2種類の導体の接点がある温度 $T_H$ に保ち、別の温度 $T_C < T_H$ の他端を開放すると、開放端に熱起電力が出現する。これが熱電気現象による単電池です。

単電池の起電力

$$\int_{T_C}^{T_H} (\Sigma_1 - \Sigma_2) dT$$

を大きくするためには $|\Sigma_1 - \Sigma_2|$ が大きいことが望ましい。このために、ゼーベック係数の符号が異なる導体の組み合わせが選ばれる。単電池の起電力は図A1.1の台形の面積に等しい。



図A1.1 ゼーベック係数の温度依存性の模式図： $\Sigma_1 > 0 > \Sigma_2$ の場合。単電池のゼーベック起電力は台形の面積に等しい。電流密度 $\tilde{j}$ の向きと温度勾配 $\nabla T$ との関係が、導体1では $\tilde{j}\nabla T > 0$ だが、導体2では $\tilde{j}\nabla T < 0$ とすると、ペルティエ効果により、低温部で吸熱、高温部で放熱が生じる。

ペルティエ冷凍機では、2種類の導体の接点を温度 $T_C$ とし、別の温度 $T_H$ の他端を電源に接続して電流を流す。電流密度 $\tilde{J}$ の向きと温度勾配 $\nabla T$ との関係が、導体1では $\tilde{J}\nabla T > 0$ だが、導体2では $\tilde{J}\nabla T < 0$ とすると、ペルティエ効果により、低温部で吸熱、高温部で放熱が生じる。

可逆過程のみに着目すると、低温端での吸熱量は

$$[\Pi_1(T_C) - \Pi_2(T_C)] \tilde{J}$$

すなわち、電流密度 $\tilde{J}$ に比例する。比例係数は

$$\Pi_1(T_C) - \Pi_2(T_C) = T_C [\Sigma_1(T_C) - \Sigma_2(T_C)]$$

です。この比例係数は、図A1.1で4本の直線

$$T = 0$$

$$T = T_C$$

$$\Sigma = \Sigma_1(T_C)$$

$$\Sigma = \Sigma_2(T_C)$$

の囲む長方形の面積です。高温端での発熱量密度は

$$[\Pi_1(T_H) - \Pi_2(T_H)] \tilde{J} = T_H [\Sigma_1(T_H) - \Sigma_2(T_H)] \tilde{J}$$

すなわち、電流密度 $\tilde{J}$ と温度の積に比例し、比例係数は

$$\Pi_1(T_H) - \Pi_2(T_H) = T_H [\Sigma_1(T_H) - \Sigma_2(T_H)]$$

です。この比例係数は、図A1.1で4本の直線

$$T = 0$$

$$T = T_H$$

$$\Sigma = \Sigma_1(T_H)$$

$$\Sigma = \Sigma_2(T_H)$$

の囲む長方形の面積です。

大きい吸放熱量のためには $|\Sigma_1 - \Sigma_2|$ が大きいことが望ましい。このためにも、ゼーベック係数の符号が異なる導体の組み合わせが選ばれる。

ペルティエ冷凍機と家庭用空調機に使われる蒸気圧縮冷凍サイクルとは似ている。ペルティエ冷凍機の2種類の導体に対応して、蒸気圧縮冷凍サイクルでは、温度 $T_C$ の低温端と温度 $T_H$ の高温端とを繋ぐ2本の管がある。1本は低圧 $p_C$ の気体で満たされ、他の管は高圧 $p_H$ の液体で満たされている。

蒸気圧縮冷凍サイクルを議論する。質量流量 $\widetilde{m}$ の向きと温度勾配 $\nabla T$ との関係が、低圧 $p_C$ の気体で満たされた管では $\widetilde{m} \nabla T > 0$ だが、高圧 $p_H$ の液体で満たされている管では $\widetilde{m} \nabla T < 0$ とする。圧力 $p_H$ の液体で満たされた管は、低温端の近くで膨張・吸熱器に接続されている。膨張・吸熱器はニードル弁（あるいは毛細管）と吸熱器とから成る。低圧 $p_C$ の気体で満たされた管は高温端で温度 $T_H$ の凝縮・発熱器につながれている。凝縮・放熱器は圧縮機と放熱器とから成る。

膨張器の入口と出口には圧力差 $p_H - p_C$ がある。膨張器の出口は低圧 $p_C$ の気体で満たされた管に接続されている。圧力 $p_C$ の気体で満たされた管は、温度 $T_H$ の高温端の近くで凝縮器に接続されている。凝縮器で温度 $T_H$ の飽和蒸気圧 $p_H$ 以上に圧縮され凝縮器の出口では、温度 $T_H$ 圧力 $p_H$ の液体になる。

凝縮器の入口と出口には圧力差 $p_H - p_C$ がある。低圧の蒸気と高圧の液体とでは同じ温度なら単位質量あたりのエントロピーに差が有る。

1865年以降には示量性状態量としてのエントロピー $S$ を使って熱機関を議論することが可能となった。低圧の蒸気のエントロピーを $S_G(T)$ は高圧の液体のエントロピーを $S_L(T)$ とすると $S_G(T) > S_L(T)$ です。

圧力 $p_H$ 温度 $T_C$ の液体が膨張・吸熱器で膨張・吸熱して圧力 $p_C$ 温度 $T_C$ の蒸気になる。温度 $T_C$ 飽圧 $p_C$ の蒸気が凝縮器で圧縮・放熱して圧力 $p_H$ 温度 $T_C$ の液体になる。

可逆過程のみに着目すると、膨張器に内蔵された吸熱器での吸熱量は

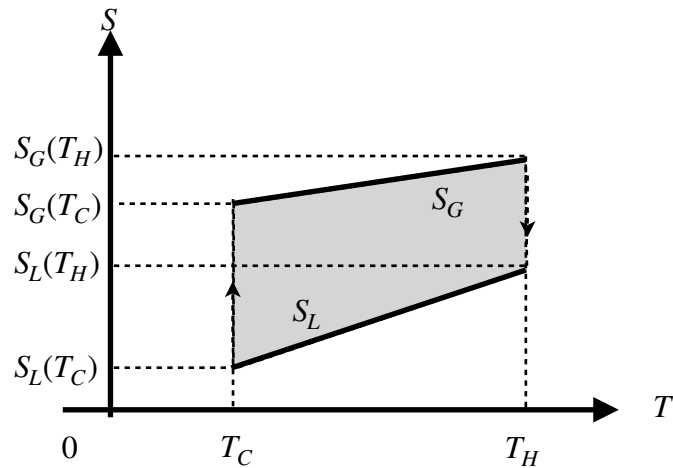
$$T_C [S_G(T_C) - S_L(T_C)] \widetilde{m}$$

であり、凝縮器での放熱量は

$$T_H [S_G(T_H) - S_L(T_H)] \widetilde{m}$$

です。

サイクル論は不可逆過程を無視して理想化された熱機関を記述理解する際によく使われるが、サイクル論の創始者は不明です。熱機関は非平衡系なので、議論するには不可逆過程を含む非平衡系の熱力学を使うのが本筋です。熱機関を議論するにあたりサイクル論を使うことは、不可逆過程を無視して、強引に平衡系の熱力学で議論することです。



図A1.2 蒸気圧縮冷凍サイクルの模式的 $T-S$ 線図：単位質量あたりの $p-V$ 線図の囲む面積は台形の面積に等しい。質量流量 $\tilde{J}$ の向きと温度勾配 $\nabla T$ との関係は、圧力 $p_C$ の気体で満たされた管では $\tilde{m} \nabla T > 0$ だが、圧力 $p_H$ の液体で満たされた管では $\tilde{m} \nabla T < 0$ とすると、低温部で吸熱が生じ高温部で発熱が生じる。

蒸気圧縮冷凍サイクルの模式的 $T-S$ 線図を図A1.2に示す。ここでは、示量性状態量としてのエントロピー $S$ を使いエントロピー流を $\tilde{S} = S\tilde{m}$ とした。 $T-S$ 線図も示量性状態量としてのエントロピー $S$ が認識された1865年以降に可能な線図です。

蒸気圧縮冷凍サイクルの $T-S$ 線図とペルティエ冷凍機 $T-\Sigma$ とを比較すると、ゼーベック係数 $\Sigma$ と蒸気のエントロピー $S$ の間には未知の対応関係が期待される。



## 付録2 荷電粒子気体

### A2.1 ヴィーデマン・フランツ則とローレンツ数

19世紀後半には、気体分子運動論が古典統計力学へと発展すると共に、古典的金属電子論が始まった。熱伝導度 $\kappa$ と電気伝導率 $\sigma$ との比 $\kappa/\sigma$ は金属の種類によらないとの経験則はヴィーデマン・フランツ則（1853年）と呼ばれている。この経験則は、金属では、熱伝導の担い手と電気伝導の担い手とが同じであることを示唆している。ルードヴィッヒ ローレンツ（Ludvig V. Lorenz、1829-91年）は古典的金属電子論により比 $\kappa/\sigma$ が温度 $T$ に比例することを発見した（1872年）。関係式

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

の $L$ はローレンツ数と呼ばれている。ヴィーデマン・フランツ則やローレンツ数は古典的金属電子論の先駆けです。

### A2.2 金属電子論

ドルーデ（P. K. L. Drude、1863–1906年）は金属のドルーデ模型を提唱した（1900年）。これは気体分子運動論の金属への応用であり、固体中の電子の微視的挙動は古典的に扱えるものと仮定し、重く動きづらい陽イオンの間を運動する電子による古典的電子気体が満たしているとする。

ドルーデ模型は、単純な古典論にもかかわらず、室温下の金属の直流・交流電気伝導率、熱伝導率（の電子による寄与）をよく説明する。この模型により、ヴィーデマン・フランツ則も説明される。

ドルーデ模型では

$$L = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2.4 \times 10^{-8} W \Omega K^2$$

です。ここで、 $e$ は電子の電荷、 $k_B$ はボルツマン定数です。ローレンツ数 $L$ に顕れる2.4は現実には $2.7 \pm 0.5$ 程度です。それでも、測定容易な電気伝導率を使って熱伝導度を粗く評価するのに役立つ。

古典的金属電子論の誕生は当時の風潮と関わりがある。アンペールやファラデー以来の「電流」は「電荷」の移動であるという考え方を認めると、アンペール力は「電荷」の移動速度に比例する力となり、ポテンシャル力だけを力とする古典力学

に反する。このために「電流」は「電荷」の移動であるという考え方は抹消されてきた。しかし、ローラント (H. A. Rowland, 1848-1901年) は摩擦電気による電荷を乗せたゴム製の円盤を回転させると近くにある方位磁針が振れることを見いだした。円盤の縁の速度 $\mathbf{v}$ が大きくなると方位磁針の振れも大きくなった (1878-9年)。このローラントの実験 (1878年、1879年) や半導体のホール効果 (1879年) の頃から「電流」 $\mathbf{I}$ は「電荷」 $q$ が速度 $\mathbf{v}$ で移動することである $\mathbf{I} = q\mathbf{v}$ との考え方が復活してきた。

アンペール力 $\mathbf{I} \times \mathbf{B}$ は数学的に $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ に等しいことに気付いたヘヴィサイドは磁束密度 $\mathbf{B}$ の磁場中を速度 $\mathbf{v}$ で運動している電荷 $q$ に働くアンペール力を $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ と表現した (1889年)。この表現はJ. J. トムソン (J. J. Thomson, 1856-1940年) が発見した電子の比電荷 $e/m$ を測定した (1897年) ときの基本原理である。J. J. トムソンによる比電荷の測定により、「電流」は「電荷」の移動であるという考え方が決定的になった。なお、「電子の発見者」と称えられたJ. J. トムソンは1906年度ノーベル物理学賞を受賞した。

ペルティエ効果によるエントロピー流密度

$$\tilde{S}_{\Pi} \equiv \frac{\Pi}{T} \tilde{J} \quad (3.3)$$

にトムソンの第二関係式

$$\Pi = \Sigma T \quad (3.6)$$

を使うと、

$$\tilde{S}_{\Pi} = \Sigma \tilde{J}$$

となる。

金属電子論では導体中に荷電粒子気体を想定し、荷電粒子気体の電荷密度とエントロピー密度を、それぞれ、 $\rho$ と $S > 0$ とする。この荷電粒子気体がドリフト速度 $v_D$ で移動すると電流密度

$$\tilde{J} = \rho v_D$$

とペルティエ効果によるエントロピー流密度

$$\tilde{S}_{\Pi} = S v_D$$

ただし

$$S = \rho \Sigma \quad (A2.1)$$

が生じるだろう。

荷電粒子気体のエントロピー密度 $S$ は正または零なので、ペルティエ係数 $\Pi$ とゼーベック係数 $\Sigma$ は荷電粒子気体の電荷密度 $\rho$ と符号が同じです： $\rho\Pi = TS \geq 0$ 、 $\rho\Sigma = S \geq 0$ 。

余談ですが、(A2.1)によれば、ゼーベック係数 $\Sigma$ はゼーベック (Seebeck) の頭文字に因むだけでなく熱力学の創始者カルノー (Sadi Carnot) の頭文字にも因むことも暗示している。

また、トムソン係数

$$\Theta = T \frac{d\Sigma}{dT} \quad (4.1)$$

を思い出すと、 $\rho\Theta$ は荷電粒子気体の単位体積あたりの熱容量 $T(dS/dT) > 0$ です。つまり $\rho\Theta \geq 0$ です。

このように、ゼーベック係数 $\Sigma$ 、ペルティエ係数 $\Pi = T\Sigma$ 、トムソン係数 $\Theta$ の符号は電荷密度 $\rho$ の符号と同じです。電子気体やn型半導体のように、荷電粒子気体が負電荷の粒子から成る気体の場合には $\rho < 0$ ですが、逆にp型半導体のように、正電荷の粒子から成る気体の場合には $\rho > 0$ です。

ドルーデ模型は、古典論なので、金属中の電子による熱容量を過大評価している。実際には、金属と不導体は室温ではほとんど同じ熱容量を示す。

量子論では金属中の電子ガスをフェルミガスと見做す。フェルミ・ディラック統計 (1926年) により、フェルミ温度以下では $S \propto T$ なので、 $\Sigma \propto T$ 、 $\Pi \propto T^2$ となる。

19世紀には知られていなかった超伝導体では $S = 0$ なので $\Sigma = \Theta = \Pi = 0$ です。超伝導体では $\Sigma = 0$ なので、超伝導体を基準として熱起電力を測定すると、超伝導体の臨界温度以下でゼーベック係数 $\Sigma$ が決まる。超伝導体の臨界温度以上ではトムソン係数 $\Theta$ を測定することで、(4.2)を使って、 $\Sigma$ が決まる。

熱電気現象の応用でよく使われるのは、典型的金属や典型的半導体ではなくて半金属や合金が多い。半金属の周期律表に基づく定義は曖昧です。半金属のバンド理論に基づく定義は伝導帯の下部と価電子帯の上部がフェルミ準位をまたいでわずかに重なり合ったバンド構造を有する物質です。半金属や合金に適した良いモデルは未だ見つかっていない。

2022年10月2日 (日)