

科学技術におけるデータベースの役割(6)

Role of Databases for Science and Technology (6)

馬場 哲也*, 藤田 絵梨奈*, 徐 一斌*

Tetsuya Baba, Erina Fujita, Yibin Xu

1. 金属の熱伝導率と電気伝導率

熱と電気の現象論の蓄積と本質の解明は長い間、物理学の中心的な課題であり、多くの研究者によって組み込まれてきた。特に金属は熱と電気の両者に対する良導体であるため、電気の伝導性および熱の伝導性に関する研究とともに、両者の関係について興味をもたれたことは自然な展開であった。1740年代に電気現象に注目が集まりだし（科学者のみならず社会の関心も集めたという）、「当時の電気現象を整理する役割を与えたのがブルーハーヴェの<火>の理論であった。」という [1]。

ブルーハーヴェ(1668-1738)はオランダの科学者であり、18世紀中期から後半にかけて最も影響力の大きい化学の教科書 "Elementa Chemie" を執筆したことで有名である [2]。ブルーハーヴェは<火の物質、materia ignis>を提唱し、ラボアジェ(1743-1794)の<熱物質、熱素、caloric>の概念に発展していく [3]。

一方、アメリカ英領植民地のフランクリン (1706-1790)はブルーハーヴェの<火の物質>に対応して「電気流体」(初期には<電気の火>とよんだ)を導入し、電気現象を熱現象のアナロジーとして理解するアプローチを提示した [1]。

1.1 ヴィーデマン・フランツ則

ヴィーデマンとフランツは 1853 年に 8 種類の金属、銀、銅、金、錫、鉄、鉛、白金、ビスマスと 1 つの合金 (真鍮) の熱伝導率を測定し、それらについて測定されていた電気伝導率との定量的関係を考察した [4]。

国立研究開発法人物質・材料研究開発機構 情報統合型物質・材料研究拠点 伝熱制御・熱電材料グループでは熱伝導率・電気伝導率などの輸送性質に関するデータベースの開発を進めており、熱伝導率と電気伝導率の相関に関する考察の先駆けであるはヴィーデマンとフランツが *Annalen der Physik* (物理学年報) に投稿した論文 [4] (ドイツ語) を英語に翻訳して精読した [5]。

論文のタイトルは "Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle" 和訳「金属の熱伝導率」であり、論文の主題は彼らの開発した熱伝導率測定法に関する説明と、その手法により 8 つの金属、銀、銅、金、スズ、鉄、鉛、白金、ビスマスと 1 つの合金 (真鍮) の熱伝導率を測定したときの実測データ (所定の位置における温度) と、実測データを解析して得られる相対的な熱伝導率についての記述である。測定は室温付近で行われ、銀の熱伝導率を 100 と設定して、他の金属と真鍮の相対熱伝導率を提示している。その結果をグラフ化し図 1 に示す。

他の研究者が測定した電気伝導率 (やはり銀の電気伝導率を 100 としたときの相対値) との比較および、比較結果の考察は最後 (9 番目) のパラグラフでのみ行われ、波及効果的位置づけとなっている。著者が論文の主たる成果として位置づけているのは (相対) 熱伝導率を正確に測定する方法の提示と、実際に 8 種類の金属と真鍮の熱伝導率を求めたことである。

パラグラフ 9 の最後に以下のように記述されている。

In any case, the results that we found for the thermal conductivity of metals, were not so different from the electrical conductivity values that lie within the range of thermal conductivity values.

We cannot assert directly that the electrical conductivity and the thermal conductivity of the metals are completely

* 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

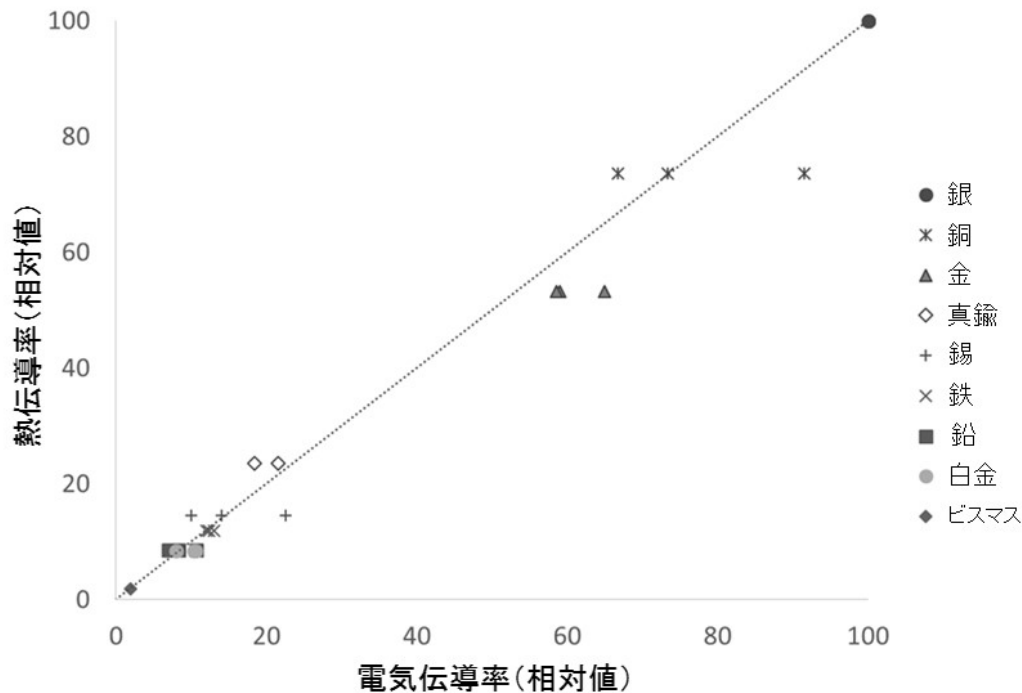


図1 8種類の金属、銀、銅、金、錫、鉄、鉛、白金、ビスマスと一種類の合金（真鍮）に関する電気伝導率と熱伝導率の測定値間の相関。銀の電気伝導率および熱伝導率を100に規格化した相対値で表示。熱伝導率測定における周囲の温度は12°C、熱伝導率値は0°Cから25°Cまで温度範囲に対応づけられる。[4, 5]

the same, but we can still make a following conclusion:

the electrical and heat conductivities of the metals are very similar to each other and are likely to have both the same functions with the same volume. the capabilities of the metals for electricity and heat are very close together, and are likely to both same functions the same size.

ヴィーデマンとフランツの論文の最後の文章は：

“Electrical conductivity and thermal conductivity of metals are nearly equal”.

和訳：金属の電気伝導率と熱伝導率はほぼ等しい。

1.2 金属の熱伝導と電気伝導

図2にヴィーデマン・フランツ則の成立時における金属の電気伝導と熱伝導に関連する物理の発展の歴史を示す。

フーリエ (1768 – 1830) は熱の解析的理論 (Theorie Analytique de La Chaleur, 1822) において、彼の熱伝導方程式・熱拡散方程式は熱が物質なのか物質の運動なのかにかかわらず成立すると主張している [6]。フーリ

エは定常状態の熱伝導率測定、非定常状態の熱拡散率測定の実験を自ら多数行っており、フーリエの熱伝導・熱拡散の式はこれらの実験結果を帰納して導出されたのであるから彼の主張は当然である。

1848年に、William Thomson (ケルビン卿) が Carnot の理論に基づく熱力学的温度目盛の概念を提示し [7]、マイヤー(1814-1878)、ジュール(1818-1889)、クラウディウス(1822-1888)らと論争し、競い、協力して、熱力学を生み出しつつあった [8, 9]。

1853年の時点では熱物質論 (熱素説：前述のラボアジェ等による) と熱運動論間の論争は完全には決着していなかった。J. J. Thomson による電子の発見が 1897年であるから [10]、1853年においては、電気の担体は前述のフランクリンの電気流体の認識から脱していないと思われ、熱伝導、電気伝導ともその担体はまだ明らかではなかった。

ヴィーデマン・フランツ則は、このような状況において図1に示された限られた数のデータから帰納された経験則であり、その物理付け意味づけとともに、実験的検証も十分ではなく、さらなる研究が必要な仮説であったことが理解される。

1848	ケルビン (W. トムソン)	On an Absolute Thermometric Scale 熱力学温度の概念の確立
1853	ヴィーデマン-フランツ	On the thermal conductivity of metals 金属における熱伝導率と電気伝導率の相関
1872	ローレンツ	Determination of the degree of heat in absolute mass 電気伝導率と絶対温度の積で絶対温度を除いた値が ほぼ一定値(ローレンツ数)になることの提唱
1897	J. J. トムソン	Notes on Electricity and Magnetism 電子の発見
1900	ドルーデ	Annalen der physic 1, 566 & 3, 369 ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則の古典的電子モデルによる 解釈
1927	ゾンマーフェルト	The electron theory of metals ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則の量子力学による解釈 電子にフェルミ・ディラック統計を適用

図2 ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則と金属の電気伝導と熱伝導に関連する物理の発展の歴史 [5]

1.3 ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則

1872年に、ローレンツは「ヴィーデマン・フランツ則」を広い温度域に一般化する次式を提示した [11]。

$$L = \frac{\lambda}{\sigma \cdot T} \quad (1)$$

ここで L はローレンツ数 (W ohm K^{-2}) であり、 λ は熱伝導率 ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)、 σ は電気伝導率 ($\text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$)、 T は William Thomson によって定義された熱力学温度 (K) である、この一般化された法則は「ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則」とよばれている。

ローレンツの論文も *Annalen der Physic* (物理学年報) に投稿されたドイツ語の論文であり、詳細まで理解することはできなかったが、実験データの記載はヴィーデマンとフランツの論文より少なく、十分な実験データから帰納された結論であるとは考えにくい。

2. 金属電子論

2.1 自由電子モデル (ドルーデモデル)

以上のように「ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則」が提示された時点では電気伝導に関しても熱伝導に関してもその担体が同定されておらず経験式であったため、その理論的な理解は固体物理学の重要課題と位置づけられた。

金属中の電気伝導が電子によることが明らかになると、1900年にドルーデ (1863-1906) は質量 m 、電荷 $-e$ のニュートン力学に従う古典的粒子としての電子に

より金属の電気伝導と熱伝導を記述する理論 (ドルーデモデル) を提示した [12]。ドルーデモデルによればローレンツ数は次式により与えられる。

$$L_d = 3 \cdot \left(\frac{k}{e} \right)^2 \quad (2)$$

ここで k はボルツマン定数 e は素電荷 (電子の電荷の絶対値) である [6]。 L_d の値は $2.228 \cdot 10^{-8} \text{ W ohm K}^{-2}$ となる。ちなみにボルツマン定数はボルツマン (1844-1906) ではなくプランク (1858-1947) により 1900年~1901年に定義されたといわれている [13]。J. J. Thomson は電子の電荷 $-e$ と電子質量 m の比を精密に測定したが [10]、電子の電荷自体の精密測定はミリカン (1868-1953) の油滴実験が有名である。

2.2 フェルミ・ディラック統計

量子力学が確立され、電子はニュートン力学に従う古典的粒子として記述できず、フェルミ・ディラック統計を適用する必要があることが明らかになった。ゾンマーフェルト (1868-1951) は 1927年に金属中の電子にフェルミ・ディラック統計を適用し、電気伝導と熱伝導の理論を確立した [14]。ゾンマーフェルトの理論によればローレンツ数は次式により与えられる。

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e} \right)^2 \quad (3)$$

L_0 の値は $2.443 \cdot 10^{-8} \text{ W ohm K}^{-2}$ となる。

ゾンマーフェルト理論に基づく金属の電気伝導率、熱伝導率、ローレンツ数の解釈は、エレガントな数式により体系的に展開されており、現在の固体物理学や熱伝導の教科書に継承されている [15-18]。

2.3 実験的検証

ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則は前述のようにフェルミ・ディラック統計に従う電子による電気伝導と熱伝導により理論的に基礎づけられたが、100年前に他種類の金属に対して極低温から融点近くの高温度まで信頼性の高い電気伝導率と熱伝導率の実測データセットが完備していたことはなく、実験データとの体系的比較は十分でないように思われる。

1993年にローレンツ数の実験的決定に関するレビューがなされており、格子ではなく不純物による電子散乱が支配的となる低温（残留抵抗領域）では大部分の金属について、ローレンツ数は上記のゾンマーフェルトの値 $2.443 \cdot 10^{-8} \text{ W ohm K}^2$ に近いとされている [19]。

3. 金属の熱伝導率・電気伝導率データベース

熱伝導率ならびに熱拡散率の測定技術は1950年代以降に着実に進歩しており、金属電子論が確立された時代よりはるかに多くの信頼性の高い電気伝導率、熱伝導率データを入手でき、実測データのみならず複数の実験デ

ータを評価して得られた勧告値 [20-25]や標準物質に与えられた標準値 [26-28]が提供されている。

このような現状をふまえて、国立研究開発法人物質・材料研究開発機構 情報統合型物質・材料研究拠点 伝熱制御・熱電材料グループでは、ヴィーデマン・フランツ・ローレンツ則の検証を目的のひとつとして、熱伝導率・電気伝導率などの輸送性質に関するデータベースの開発を進めている。図3に物理・化学分野における物性値などの物理量・化学量の評価された値、推奨値、参考値を収録する Journal of Physical and Chemical Reference Data (JPCRD) [29]に掲載された代表的な16種類の金属に関する電気抵抗率と熱伝導率から算出したローレンツ数の温度変化を示す。値はゾンマーフェルトにより導かれたローレンツ数の理論値 $2.443 \cdot 10^{-8} \text{ W ohm K}^2$ の周辺に分布しているが、この結果から理論が実験により検証されたと主張することは困難である。

4. 情報統合型物質・材料開発イニシアティブ

国立研究開発法人科学技術振興機構は2015年より物質・材料研究開発機構を研究ハブとして情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (“Materials research by Information Integration” Initiative, MI2I) を発足させた [30]。MI2Iは、6つの研究グループにより構成さ

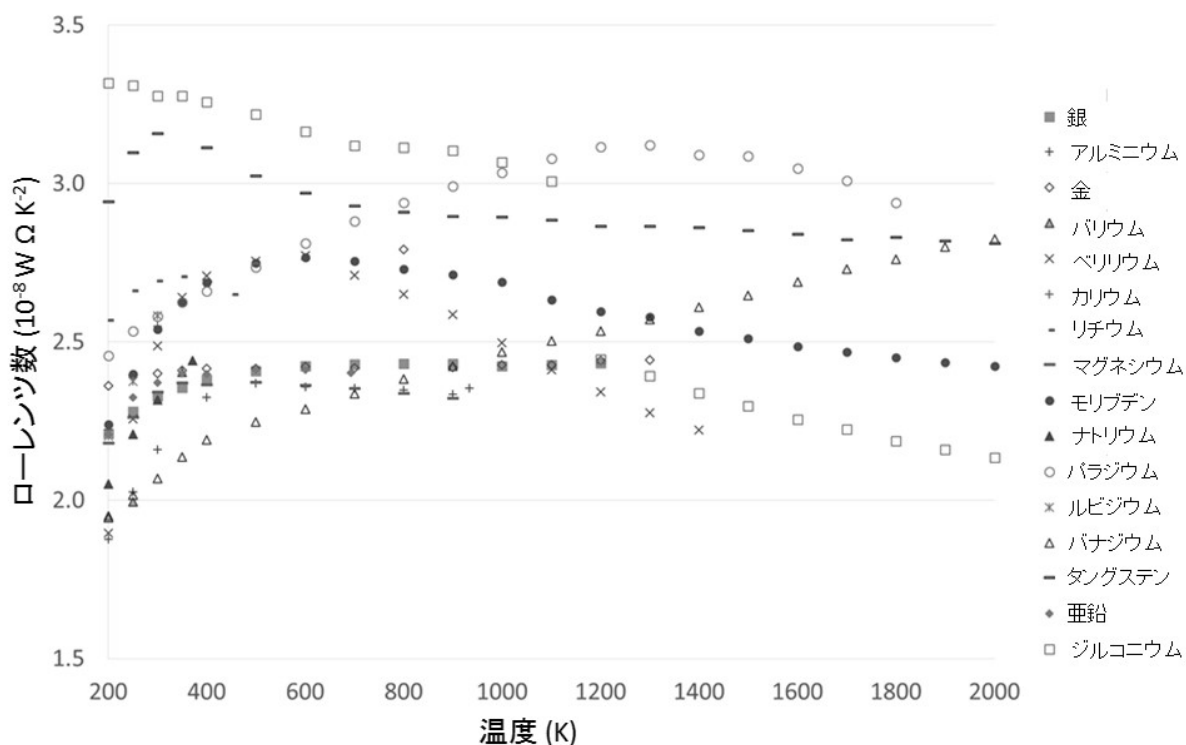


図3 電気抵抗率と熱伝導率の勧告値から算出した代表的な16種類の金属のローレンツ数の温度変化 [20-22, 5]

れ [31]、本記事で述べたデータベースの開発は伝熱制御・熱電材料グループおよび材料データプラットフォームグループの一環として実施している。

熱伝導への格子振動の寄与が増大するとローレンツ数が増加し、電子のフォノンによる非弾性散乱増加するとローレンツ数が減少することが知られており、ローレンツ数は材料情報学(Materials Informatics)における記述子(Descriptor)として重要である。

「金属の熱伝導率・電気伝導率データベース」が材料情報学の基盤として寄与することを目標とし、収録データの充実化を図っていく計画である。

参考文献

- [1] 山本義隆、熱学思想の史的展開 - 熱とエントロピー 第1巻、(筑摩書房、2009) pp. 229-236.
- [2] [1]の pp. 205-211
- [3] [1]の pp. 363-367.
- [4] G. Wiedemann, R. Franz “Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle“, Annalen der Physik, 1853, Vol. 165, Issue 8, pp. 497-531.
- [5] T. Baba, E. Fujita, Yibin Xu, “Development of thermal conductivity, electrical conductivity database of metals and analysis of their correlation based on Wiedemann-Franz-Lorenz law” Proceedings of the 5th Asian materials Data Symposium, AMDS 2016, (Oct 30th - Nov 2nd, 2016, Hanoi, Vietnam)
- [6] J. B. J. Fourier, 編者: Gaston Darboux、和訳: 竹下貞雄、Theorie Analytique de La Chaleur、熱の解析的理論 (大学教育出版、2005) .
- [7] W. Thomson, “ On an Absolute Thermometric Scale, founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and calculated from Regnault's Observations“ Philosophical Magazine, 1848, pp. 100-106.
- [8] 山本義隆、熱学思想の史的展開 - 熱とエントロピー 第2巻、(筑摩書房、2009) pp. 17 - 407
- [9] 山本義隆、熱学思想の史的展開 - 熱とエントロピー 第3巻、(筑摩書房、2009) pp. 13 - 173.
- [10] J. J. Thomson, "Cathode Rays". Philosophical Magazine. Volume 44, 1897, p. 293.
- [11] L. Lorenz, “Bestimmung der Warmegrade in absolutem Maafse“ Annalen der Physik, Volume 223, Issue 11, 1872, Pages 429-452.
- [12] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle“, Annalen der Physik, 1900, pp. 566-613.
- [13] M. Planck, "Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum" Annalen der Physik, 309 (3), 1901, pp. 553-63,
- [14] A. Sommerfeld, “Zur Elektronentheorie der Metalle“ Die Naturwissenschaften, Volume 14, Issue 41, 1927, pp. 825-832.
- [15] A. H. Wilson, “The Theory of Metals, Second Edition”, Cambridge, at the University Press, 1965.
- [16] J. E. Parrott, A. D. Stuckes. “Thermal Conductivity of Solids”, London Pion, 1975
- [17] G. Grimvall, “Thermophysical Properties of Materials”, The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1986.
- [18] J. M. Ziman, “Electrons and Phonons, The theory of Transport Phenomena in Solids”, Oxford at the Clarendon press, 1960.
- [19] G. S. Kumar, G. Prasad, R. O. Pohl “Review Experimental determinations of the Lorenz number”, Journal of Materials Science, 1993, Vol. 28, pp.4261-4272.
- [20] C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, “Thermal Conductivity of the Elements”, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1972, Vol. 1, Number 2, pp. 279-421.
- [21] P. D. Desai, T. K. Chu, H. M. James and C. Y. Ho, “Electrical Resistivity of Selected Elements”, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1984, Vol. 13, p. 1069.
- [22] R. A. Matula, “Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver”, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1979, Vol. 8, Number 4, pp. 1147-1299.
- [23] Springer Materials, G. K. White, “Thermal Conductivity of Pure Metals and Alloys”, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, 1991, Vol. 15C
- [24] G. K. White and M. L. Minges, “Thermophysical Properties of Some Key Solids” , International Journal of Thermophysics, , 1994, Volume 15, Issue 6, pp. 1333-1343.
- [25] G. K. White and M. L. Minges, “Thermophysical Properties of Some Key Solids” , International Journal of Thermophysics, 1997, Vol. 18, Number 5, pp. 1296-1327.
- [26] J. G. Hust and P. J. Giarratano, “Thermal Conductivity and Electrical Resistivity Standard Reference Materials: electrolytic iron SRM's 734 and 797 from 4 to 1000 K”, National Bureau of Standards Special Publication 260-50, 1975.
- [27] J. G. Hust and P. J. Giarratano, “Thermal Conductivity and Electrical Resistivity Standard Reference Materials: Tungsten SRM's 730 and 799, from 4 to 3000 K”, National Bureau of Standards Special Publication 260-52, 1975.
- [28] J. G. Hust and A. B. Lankford, “Standard Reference Materials, Update of thermal conductivity and electrical resistivity of electrolytic iron, tungsten, and stainless steel”, National Bureau of Standards Special Publication 260-90, 1984.
- [29] <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd>
- [30] <http://www.nims.go.jp/MII-I/en/index.html>
- [31] <http://www.nims.go.jp/MII-I/en/group/index.html>

[Received October 27, 2016]