平均自由行程

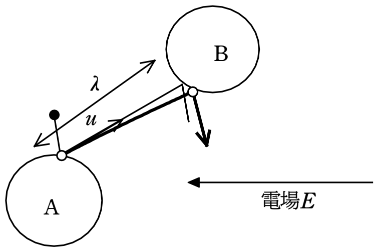
$\boxed{1}$

下の文章は導体中の自由電子の平均自由行程について述べたものである。文中（①）～（⑩）は[　]内の文字を用いた式を（⑪）（⑫）は当てはまる用語を入れよ。本問題は化学とのコラボ問題である。化学の知識も必要とする。

金属内の自由電子は原子に衝突することを繰り返して金属内を移動している。ある原子に衝突してから次の原子に衝突するまでの平均距離を平均自由行程という。この平均自由行程はどの程度の距離かを調べてみよう。

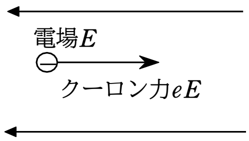
今，ある自由電子が原子Aに熱運動の速さu[m/s]で 衝突して跳ね返され，少し離れた位置にある原子Bに衝突する場合を考えてみよう。電場がない時，この電子はその間を一定の速度で移動しするものとする。

図１



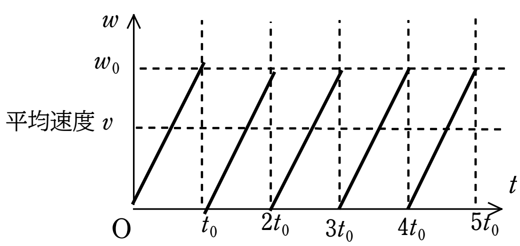
ある自由電子が原子Aに衝突して，次の原子Bに衝突するまでの平均距離をλ[m]とする。このλを平均自由行程という。導体内に電場 E が左向きに存在すると，自由電子の軌道がわずかに右にずれる。その軌道が図１の太線である。

図２



電気量 $-e$ [C]の自由電子は電場 E [V/m]より大きさ（①[e,E]）のクーロン力を受けて右向きに加速される。その加速度をaとすると，運動方程式は$ma=$（①）となり，aが求められる。原子Aに衝突してから時間 t [s]後の電場によって加速された速度w[m/s]は原子Bに衝突するまでは電場の逆向きに $w=at$ で表される。原子Bに衝突するまでの平均時間 をt_0[s]とすると，衝突直前の電子の速度 w_0 [m/s]は電場と逆向きにat_0 だけ変化する。 w_0 は u に比べて十分に小さいとすると， $t_0=$（②[λ,u]） と表すことができる。その結果 $w_0=\dfrac{eE}{m}\dfrac{\lambda}{u}$ となる。

図３



平均自由行程

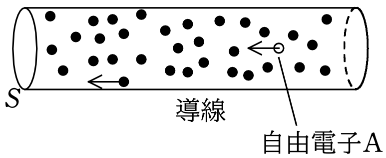
　このようにして自由電子は原子A、B、C…と次々に衝突することが繰り返されるのである。自由電子が原子と衝突した直後， w が0でなければ電場を切った後も電流が流れていることになるので，この w は0でなければならない。このときのこの自由電子の電場による速度の時間変化は衝突時間間隔Tは一定と考えると，図３のようになる。

　この速度 w の平均値が自由電子の電場による移動速度 v[m/s] である。

$$v=\overline{w}=\frac{1}{2}w_0=\frac{1}{2}\,\frac{eE}{m}\frac{\lambda}{u} \qquad \text{(i)}$$

となる。電子の移動速度vは、電場の強さEが変わらない限り一定を保つといえる。

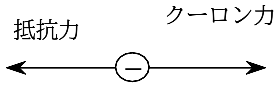
図４



　次に図４のように1個eの電荷を持つ電子が一定の速さvで一様に断面積 S[m^2] の導線の中を右から左に流れている場合を考える。導線中のある自由電子Aに注目する。ある位置にある自由電子Aが時間Δt[s]後に断面Sを通過したとすると，時間Δt以内に断面Sを通過した自由電子数は断面Sと自由電子Aとの間にあった自由電子数である。断面Sと自由電子Aとの距離は最初$v\Delta t$ なので，Δt 内に断面Sを通過した自由電子がある領域の体積は（③[$v,S,\Delta t$]）となる。自由電子密度を n とすると，この領域内にある自由電子数は（④[$n,v,S,\Delta t$]） である。自由電子1個あたりの電気量がeであるから，断面Sを単位時間に通過した電気量は（⑤[$e,n,v,S,\Delta t$]） となる。電流 I[A] は単位時間（Δt =1）内にある断面を通過する電気量なので，I=（⑥[e,n,v,S]）となる。

　この式より，Iとvは比例関係となることが分かる。直流は電流が一定であるので，電子のvが一定となる。よって，自由電子に働いている力はつりあっていなければならない。自由電子の進行方向にクーロン力（①）がはたらいているので，その逆向きにも同じ大きさの力がはたらいていることになる。この力が抵抗力である。この様子を図示したのが図５である。

図５



(i)の右辺に（①）が存在するので，右辺が（①）だけ残すような変形をすると、

$$(⑦[m,u,\lambda])\ v = (①) \qquad \text{(ii)}$$

となる。この式の左辺が抵抗力と考えられる。（⑦）＝Kとおくと、この抵抗力fは$f=Kv$とおける。電子の移動速度に比例する力の大きさである。

　導線の長さをlとし，導線両端にかかる電圧をV[V]とすると，V=（⑧[E,l]） が成立する。この式と， I=（⑥），kv=（①） より， v,E を消去すると，$V=\dfrac{K}{e^2n}\cdot\dfrac{l}{S}\cdot I$　となる。ここで，$\dfrac{K}{e^2n}=\rho$、 $R=\rho\dfrac{l}{S}$とおくと， V =（⑨[R,I]）が導かれる。これがオー

ムの法則である。

抵抗率$\rho=\dfrac{K}{e^2n}$において，$K=$（⑦）なので，$\rho=\dfrac{2mu}{e^2n\lambda}$　(iii)

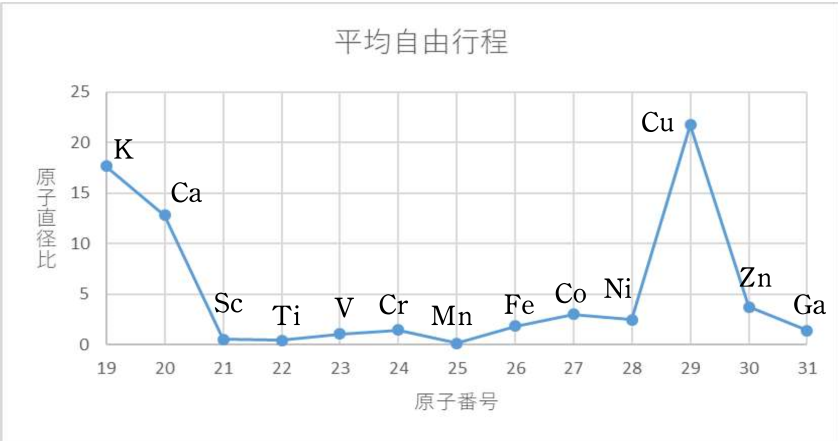
原子量Z，密度d[kg/m^3]，イオンの価数aとした時の自由電子密度nを求めてみよう。d[kg/m^3]=1000d[g/m^3]であり，物質量は　1000d[g/m^3]=（⑩[d,Z]）[mol/m^3]となるので，自由電子の物質量は（⑩）a [mol/m^3]である。アボガドロ数をN_0とすると，

$n=$（⑩）aN_0 [個/m^3]　　　(iv)

熱運動速度uは温度が高いほど大きくなる。熱理論により，温度は分子1個当たりの運動エネルギーを意味しており，これは自由電子にも適用できる。kをボルツマン定数として，$\dfrac{1}{2}mu^2=\dfrac{3}{2}kT$が成立している。これを変形して，$u=\sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$が成り立つので，(iv)とともに(iii)に代入すると，$\rho=\dfrac{2Z\sqrt{3mkT}}{1000de^2\lambda aN_0}$となる。よって，

$$\lambda=\frac{2Z\sqrt{3mkT}}{1000de^2aN_0\rho}\qquad (\text{v})$$

図６



（ｖ）式をもとに第4周期の元素に関して自由電子の平均自由行程λを T =273Kとして計算し，その値を原子の直径比で表したのが図６である。

図６の値に関してその妥当性を考えてみよう。図７は原子を規則的に配置させ，P点ではじかれた自由電子の可能な動きを矢印で示したものである。点線の円が原子（N殻）の大きさを意味し，実線の円がイオン（M殻）の大きさを示しているものとする。最外殻電子が自由電子になっているとすれば，自由電子はイオンに衝突していると考えることができる。そうすると，イオン同士の間に隙間があるので，原子の直径の数倍程度の平均自由行程があっても不思議はない。遷移元素のSc～Niは自由電子が最外殻N殻の電子ではなくM殻の電子が自由電子になっているのである。イオンの大きさがM殻の大きさとほ

ぼ等しいので，図７のような状況になっていると考えられる。

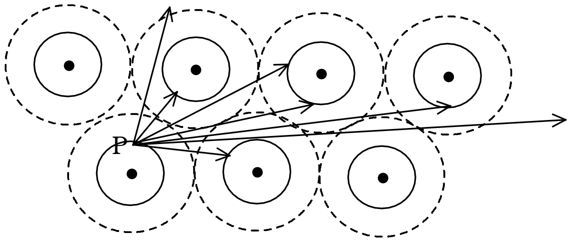


図７

それに対して，K,Ca,Cuは異常に平均自由行程が大きい。これら，3元素の共通点は最外殻N殻の電子が自由電子となっているという点である。図８のようにN殻の自由電子は隣の原子のN殻に自然に移動できるためと考えられる。

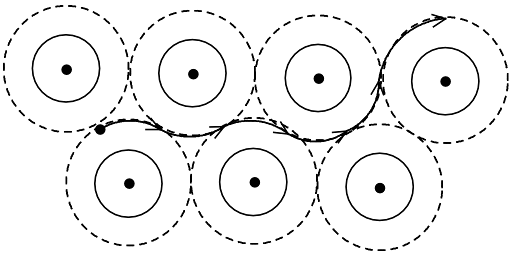


図８

このように考えると平均自由行程が際限なく大きくなってしまうので，どこかで原子に衝突しているはずである。Caは価電子が2個あるために，平均自由行程が若干短くなっていると考えられるので，KとCuについて考えてみよう。KとCuはともに最外殻N殻の電子が1個だけ自由電子となっているので，その平均自由行程は大きい。原子は自由電子からエネルギーを得て激しく振動しており，振動のタイミングによっては，隣の原子の最外殻に移動できないことが起こり，電子が軌道を外れ，隣のイオンに衝突すると考えられる。このような理由でCuやKは平均自由行程が決定していると考えられる。

自由電子は原子同士の接点を介して隣の原子に移動していると考えられ，接点の多い原子程自由電子が移動しやすくなる。Kは（⑪[用語]）立方格子を形成し，Cuは（⑫[用語]）立方格子を形成している。（⑪）立方格子は配位数が8で，（⑫）立方格子は配位数が12である。配位数が大きいほど，原子同士の接点が多く，KよりCuのほうが平均自由行程が大きくなるといえる。AgもCuと同じく最外殻に自由電子を1個持っている（⑫）立方格子なので，Ag，Cuは電気を流しやすい（抵抗率が小さい）物質になると考えられる。

平均自由行程

解説

① 電場Eは$+1$Cに E[N]の力が働くという意味なので，e[C]にはeEとなる。　eE

② 距離λを速さ u で移動するので，　$\dfrac{\lambda}{u}$

③ 時間Δt内に移動する距離は $v\Delta t$ 。よって，移動した領域内の体積は　$vS\Delta t$

④ 自由電子密度は1m^{3}中の自由電子数なので，　自由電子数は　$nvS\Delta t$

⑤ $nvS\Delta t$ 個の自由電子の持つ電気量は　$envS\Delta t$

⑥ 電流は1s間の通貨電気量なので，⑤より，　$envS$

⑦ (i)　$v=\dfrac{1}{2}\dfrac{eE}{m}\dfrac{\lambda}{u}$より，$\dfrac{2mu}{\lambda}v=eE$　よって，　$\dfrac{2mu}{\lambda}$

⑧ 電場 E は1mあたりの電圧なので，距離lでの電圧は　El

⑨ $V=\dfrac{K}{e^2n}\cdot\dfrac{l}{S}\cdot I$において，$\dfrac{K}{e^2n}=\rho$とおくと，$V=\rho\dfrac{l}{S}\cdot I$ 、$R=\rho\dfrac{l}{S}$とおくと，

$V=RI$　となる。　RI

⑩ $1000d$ [g]の物質量なので，原子量が Z のとき，$\dfrac{1000d}{Z}$

⑪ 配位数が8なので，体心立方格子　　体心

⑫ 配位数が12なので，面心立方格子　　面心