8 輸送現象

8.1 Drude model

実験などで電子の運動を見るには、電気伝導度やホール係数などを測定する必要がある。これらの物理量を解釈するのに、まず最も簡単な Drude model というものを考える。

電子が運動していったときに、どこかで散乱が起き、緩和時間 τ で速度を失うとする。この効果を、まさつと同じように考え、古典力学の電子の運動方程式を

$$m^* \frac{d}{dt}\boldsymbol{v} = -\frac{m^*}{\tau}\boldsymbol{v} + e\left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\right) \tag{1}$$

とする。m^* は、バンドなどを考慮した有効質量である。定常状態のとき、各成分で書けば

$$\begin{aligned} \frac{m^*}{\tau}v_x &= e\left(E_x + v_y B\right) \\ \frac{m^*}{\tau}v_y &= e\left(E_y - v_x B\right) \\ \frac{m^*}{\tau}v_z &= eE_z \end{aligned} \tag{2}$$

v_x, v_y については、連立方程式として解けばよいので、

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{\frac{e\tau}{m^*}}{1+\frac{e^2B^2\tau^2}{m^{*2}}}\left(E_x + \frac{eB\tau}{m^*}E_y\right) = \frac{\frac{e\tau}{m^*}}{1+\omega_c^2\tau^2}\left(E_x - \omega_c\tau E_y\right) \\ v_y &= \frac{\frac{e\tau}{m^*}}{1+\frac{e^2B^2\tau^2}{m^{*2}}}\left(E_y - \frac{eB\tau}{m^*}E_x\right) = \frac{\frac{e\tau}{m^*}}{1+\omega_c^2\tau^2}\left(E_y + \omega_c\tau E_x\right) \\ v_z &= \frac{e\tau}{m^*}E_z \end{aligned} \tag{3}$$

ここで ω_c はサイクロトロン角周波数 $\omega_c = |e|B/m^*$ と置いた。

$1/\omega_c$ がサイクロトロン運動で一周する時間なので、$\omega_c\tau >> 1$ という場合は、一周する時間よりも、散乱までの時間 τ の方が充分長い場合である。つまり、電子は散乱されるまでに、何回も実空間で回転する場合である。これに対して、$\omega_c\tau << 1$ という場合は、電子が 1 周回転するより前に散乱されてしまうという状況である。

電流に直すと、

$$\begin{aligned} j_x &= env_x = \frac{\frac{ne^2\tau}{m^*}}{1+\omega_c^2\tau^2}\left(E_x - \omega_c\tau E_y\right) \\ j_y &= env_y = \frac{\frac{ne^2\tau}{m^*}}{1+\omega_c^2\tau^2}\left(E_y + \omega_c\tau E_x\right) \\ j_z &= env_z = \frac{ne^2\tau}{m^*}E_z \end{aligned} \tag{4}$$

最後の j_z に関する式から通常の電気伝導度が求まり

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \tag{5}$$

である。

一方、磁場がかかっている場合の、xy 面内の電気伝導度は

$$\sigma(B) = \frac{\frac{ne^2\tau}{m^*}}{1+\omega_c^2\tau^2} \tag{6}$$

である。これは磁場 $\boldsymbol{B}$ がかかるとローレンツ力によって、電子の運動方向が曲げられるので、電気伝導度が減少するということを意味している。

ホール係数も調べておこう。$E_y \neq 0, E_y = 0$ の条件で磁場がかかっていると、y 方向に電流が流れる。$j_y = \sigma_{yx} E_x$ としてホール伝導度 σ_{yx} を定義すると

$$\sigma_{yx} = \frac{\frac{ne^2\tau^2\omega_c}{m^*}}{1+\omega_c^2\tau^2} \tag{7}$$

である。ホール効果の実験では、x 方向に電場だけかけて、y 方向に電流が流れないという境界条件で、y 方向の電場 E_y を測定する。$j_y = 0$ の条件から

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\omega_c \tau \frac{m^*}{ne^2\tau} j_x = -\frac{B}{n|e|} j_x \tag{8}$$

これからホール抵抗を $R_H = E_y / j_x B$ として定義すると、

$$R_H = -\frac{1}{n|e|} \tag{9}$$

が得られる。電子なら R_H は負、ホールなら正であることがわかる。

8.2 ボルツマン方程式

もう少しミクロに計算するために、再び半古典近似での電子の集団（フェルミ面）の運動を考える。半古典なので $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t$ が定義できる。これらから決められる分布を $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$ と書く。外場がない平衡状態であれば、この分布がフェルミ分布関数

$$f_0(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)}+1} \tag{10}$$

になるとする。電場を掛けると、このフェルミ分布に従うフェルミ面が図のように左側に少しずれると考えられる。

電子が自然な運動を行うとき $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}$ は運動方程式

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\boldsymbol{r} &= \boldsymbol{v_k} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_n(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{k}} \\ \frac{d}{dt}\hbar \boldsymbol{k} &= \boldsymbol{F} = e\left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v_k} \times \boldsymbol{B}\right) \end{aligned} \tag{11}$$

に従って動く。この式に従うと、時間 Δt だけ経った後では、$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}$ は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r} &\rightarrow \boldsymbol{r} + \frac{d}{dt}\boldsymbol{r}\Delta t = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{v_k}\Delta t \\ \boldsymbol{k} &\rightarrow \boldsymbol{k} + \frac{d}{dt}\boldsymbol{k}\Delta t = \boldsymbol{k} + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar}\Delta t \end{aligned} \tag{12}$$

だけ変化する。

もし何事も（散乱が）なかったら、時刻 t で $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$ だった電子の集まりは $f(\boldsymbol{r}+\frac{d}{dt}\boldsymbol{r}\Delta t, \boldsymbol{k}\frac{d}{dt}\boldsymbol{k}\Delta t, t+\Delta t)$ にそのまま移動する。ただし、途中で散乱などがあれば、その分、分布関数は変化するだろう。この効果を $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}$ と書いて、衝突項という。これらを考えると、分布関数 $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$ は

$$f(\boldsymbol{r} + \frac{d}{dt}\boldsymbol{r}\Delta t, \boldsymbol{k}\frac{d}{dt}\boldsymbol{k}\Delta t, t+\Delta t) = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \Delta t \tag{13}$$

という方程式を満たすはずである。この式で右辺の $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$ を左辺に移項して、Δt が小さい極限をとると

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t) + \boldsymbol{v_k}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t) + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \tag{14}$$

となる。これをボルツマン方程式という。ここでは電子系について求めたが、類似の方程式は、流れを表すいろいろなモデルで使えるものである。

8.3　緩和時間近似

ボルツマン方程式の右辺の衝突項は、ミクロな散乱プロセスに依存してきまる。散乱プロセスとしては、結晶中の不純物または格子欠陥によるもの、有限温度の格子振動によるもの、電子間相互作用などが考えられる。

最も簡単な取り扱いとして、緩和時間近似というものがある。これは、平衡状態からずれると、それを元に戻そうとする力が働くと仮定して、衝突項を平衡状態 $f_0(\boldsymbol{k})$（つまりフェルミ分布）からのずれを用いて表そうというものである。具体的には、緩和時間を $\tau_{\boldsymbol{k}}$ とおいて

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) - f_0(\boldsymbol{k})}{\tau_{\boldsymbol{k}}} \tag{15}$$

と仮定するのである。すぐ後で見るように分母の $\tau_{\boldsymbol{k}}$ は、Drude モデルの緩和時間 τ と対応している。

8.4　電気伝導度

緩和近似の元での、シンプルな電気伝導度を求めてみよう。一様な電場 $\boldsymbol{E}$ を掛けた場合、分布関数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ は座標 $\boldsymbol{r}$ と時間によらないと予想される。このため、ボルツマン方程式の左辺は $\boldsymbol{k}$ 微分だけとなり、

$$\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) - f_0(\boldsymbol{k})}{\tau_{\boldsymbol{k}}} \tag{16}$$

さらに統計力学で習う線形応答の考え方を用いて、$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ が $f_0(\boldsymbol{k})$ から少しだけずれるとし、このずれに関して電場 $\boldsymbol{E}$ の 1 次までの変化を見ることにする。このために $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ を

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) = f_0(\boldsymbol{k}) + g(\boldsymbol{k}) \tag{17}$$

とおいてボルツマン方程式に代入し、$g(\boldsymbol{k})$ について電場 $\boldsymbol{E}$ の 1 次まで（線形応答）の範囲で求めると

$$g(\boldsymbol{k}) = -\tau_{\boldsymbol{k}}\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}}f_0(\boldsymbol{k}) = -\tau_{\boldsymbol{k}}\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\nabla}\varepsilon_{\boldsymbol{k}}f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) = -e\tau_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \tag{18}$$

ここで、ちょっと紛らわしいが、$f(\varepsilon)$ はフェルミ分布関数

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{19}$$

を表す。

電流は $\sum_{\boldsymbol{k},\sigma} ev_{\boldsymbol{k},x}f(\boldsymbol{k})$ で求められるので

$$\begin{aligned} j_x &= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} ev_{\boldsymbol{k},x}f(\boldsymbol{k}) \\ &= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} ev_{\boldsymbol{k},x}\left(f_0(\boldsymbol{k}) + g(\boldsymbol{k})\right) \\ &= -\sum_{\boldsymbol{k},\sigma} e^2 v_{\boldsymbol{k},x}^2 \tau_{\boldsymbol{k}} E_x f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \end{aligned} \tag{20}$$

この式で E_x の係数が電気伝導度である。電気伝導度を計算するときに、簡単のために $\tau_{\boldsymbol{k}}$ の $\boldsymbol{k}$ 依存性を無視し、また d 次元の等方的な系を考えて

$$v_{\boldsymbol{k},x}^2 \sim \frac{2}{dm}\varepsilon_{\boldsymbol{k}} \tag{21}$$

が成り立つとする。このような仮定をすると、$\boldsymbol{k}$ の和は $\boldsymbol{k}$ 積分とし、さらに状態密度 $D(\varepsilon)$ を用いてエネルギー積分に変更することができる。さらに d 次元の状態密度を $D(\varepsilon) = A\varepsilon^{d/2-1}$ とすると、電気伝導度は

$$\begin{aligned}
\sigma &= -\sum_{\boldsymbol{k},\sigma} e^2 v_{\boldsymbol{k},x}^2 \tau_{\boldsymbol{k}} f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \\
&= -2e^2\tau \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{2}{dm} \varepsilon f'(\varepsilon) \\
&= -2e^2\tau \int_0^\infty d\varepsilon A\varepsilon^{\frac{d}{2}-1} \frac{2}{dm} \varepsilon f'(\varepsilon) \\
&= +2\frac{e^2\tau}{m} \int_0^\infty d\varepsilon A\varepsilon^{\frac{d}{2}-1} f(\varepsilon) \\
&= \frac{ne^2}{m}\tau
\end{aligned} \tag{22}$$

となり、前節で求めたものと同じになる。

8.5 緩和時間の評価

衝突項をミクロに計算することを考えよう。まず例として不純物ポテンシャルによる散乱の場合を考える。

量子力学で習うように、ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ があるときの散乱は Fermi の黄金律によって遷移確率が計算できる。波数 $\boldsymbol{k}$ から $\boldsymbol{k}'$ への散乱の場合、

$$W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \boldsymbol{k}|V|\boldsymbol{k}'\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}'}) \tag{23}$$

となる。最後のデルタ関数はエネルギー保存則を表す。また、この式から明らかなように

$$W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'} = W_{\boldsymbol{k}'\to\boldsymbol{k}} \tag{24}$$

が成立する。これを Detailed balance という。

この遷移確率と、フェルミ粒子であることからつく因子を考慮すると、衝突項はミクロに

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \sum_{\boldsymbol{k}'} -W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) \left\{1 - f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}')\right\} + W_{\boldsymbol{k}'\to\boldsymbol{k}} \left\{1 - f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})\right\} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}') \tag{25}$$

となる。第 1 項は、波数 $\boldsymbol{k}$ だった電子が波数 $\boldsymbol{k}'$ になって減る分を表しているが、後半の因子は、「波数 $\boldsymbol{k}$ にもともと電子がいた」という情報 ($f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$) と「波数 $\boldsymbol{k}'$ には電子がいなくて、空いていた」($\{1 - f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}')\}$) という情報を表している。一方の第 2 項は、逆に波数 $\boldsymbol{k}'$ の電子が、新たに波数 $\boldsymbol{k}$ となって増える分を表している。Detailed balance の式を用いると

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \sum_{\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'} \left\{f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}') - f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})\right\} \tag{26}$$

前節では線形応答の範囲ということで、$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t) = f_0(\boldsymbol{k}) + g(\boldsymbol{k})$ と置いた。この範囲だと、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \sum_{\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'} \left\{g(\boldsymbol{k}') - g(\boldsymbol{k})\right\} \tag{27}$$

となる。さらに前節で得られた電場に対する線形応答の場合は $g(\boldsymbol{k}) = -e\tau_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}})$ だったので、これを代入すると（再び $\tau_{\boldsymbol{k}}$ の $\boldsymbol{k}$ 依存性を無視し）

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = e\tau \sum_{\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'} \boldsymbol{E}\cdot\left\{\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}\right\} f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \tag{28}$$

となる。緩和時間近似ではこれを $-g(\boldsymbol{k})/\tau_{\boldsymbol{k}}$ と近似したので、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \sim -\frac{g(\boldsymbol{k})}{\tau} = e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \tag{29}$$

２つの式を比べてみると、

$$\frac{1}{\tau} \sim \sum_{\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'}\left(1-\frac{\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}}{|\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}|^2}\right) \tag{30}$$

であることが分かる。

この式は電気抵抗の起源として非常に妥当なものである。第 1 項は遷移確率の和であるが、これは通常の意味の寿命に相当する。しかし第 2 項の因子は $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$ と $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}$ がほぼ平行の時に 0 となる。これは散乱によって速度 $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$ がほぼ変わらずに $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}$ となるという前方散乱の場合である。この場合、電気抵抗には効かないのでほぼ 0 の寄与となる。逆に $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$ と $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}$ がほぼ逆向きの時に第 2 項の因子は 2 となる。これは後方散乱が電気抵抗に大きく効くことを意味している。（エネルギー保存があるので、$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$ と $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}$ の絶対値は同じ）

このように不純物による電気伝導度（電気抵抗）は温度にほとんど依存しない。つまり、絶対零度まで残る電気抵抗である。

8.6　フォノンによる電気抵抗

同じようにして格子振動（フォノン）による電気抵抗を考えてみよう。

格子が止まっていれば、Bloch の定理で電子は散乱されない。しかし有限温度で格子振動があると、完全結晶からのずれが生じるので電子は一般に散乱される。この場合の遷移確率 $W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'}$ は、格子振動の振幅の 2 乗に比例するだろう。さらに格子振動の振幅はフォノンの数に比例するので、

$$W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'} \propto \langle n_{\boldsymbol{q}}\rangle = \frac{1}{e^{\beta\omega_{\boldsymbol{q}}}-1} \tag{31}$$

である。

ボース分布はエネルギーの低いほうが大きくなるので、主に効くのは $\omega_{\boldsymbol{q}} \sim 0$ となり得る、音響フォノンであると考えればよい。そこで $\omega_{\boldsymbol{q}} \sim cq$ として、波数 $\boldsymbol{q}$ の小さいフォノンを考える。さらに、フォノンの場合、前節の因子を考えなければならない。波数 $\boldsymbol{q}$ が小さいということは、散乱の前後の $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$ と $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}$ の差は小さい。（運動量は保存するので、$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}$ が成立する。）さらに、$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \propto \boldsymbol{k}$ であると仮定すれば

$$\left(1-\frac{\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}}{|\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}|^2}\right) \sim \left(1-\frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{k}'}{|\boldsymbol{k}|^2}\right) = 1-\cos\theta \sim \frac{\theta^2}{2} \sim \frac{q^2}{2k^2} \tag{32}$$

である。

これらの式を使って緩和時間を評価すると、

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau} &\sim \sum_{\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'}\left(1-\frac{\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}}{|\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}|^2}\right)\\ &\propto \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\boldsymbol{q}}}-1}\cdot\frac{q^2}{2k^2}\\ &\propto \int d^3\boldsymbol{q}\,\frac{q^2}{e^{\beta\hbar cq}-1}\\ &\propto \int dq\,\frac{q^4}{e^{\beta\hbar cq}-1} \propto T^5\end{aligned} \tag{33}$$

一方高温では $\langle n_{\boldsymbol{q}} \propto T$ となるので、電気抵抗は T に比例すると考えられる。このようにフォノンによる電気抵抗は、低温領域では T^5、高温領域では T となる。

電子間相互作用の寄与は電気抵抗に T^2 の寄与を与える。

8.7 熱電応答

最後に熱電応答を考える。これは系に電場とともに温度勾配が与えられるという場合である。温度は熱平衡条件で決まる物理量であり、電場のように力学的なものではないので、線形応答を考えるのは（本当は）理論的に難しい問題である。

しかしボルツマン方程式では温度が場所によって変わり $T(\boldsymbol{r})$ となっているとして考えればよい。温度勾配があるので、

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) = \frac{1}{e^{\beta(\boldsymbol{r})(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)}+1} \tag{34}$$

として、β が

$$\beta(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T(\boldsymbol{r})} \tag{35}$$

である。

このことを考慮すると、ボルツマン方程式のうちの $\boldsymbol{r}$ 微分の項は

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} f = -\frac{\boldsymbol{\nabla} T}{k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{\partial f}{\partial \beta} = -\frac{\boldsymbol{\nabla} T}{k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu}{\beta}\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu}{T}\boldsymbol{\nabla} T\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \tag{36}$$

となる。これをボルツマン方程式に代入し前節と同様に微小変化 g を求めると、

$$g(\boldsymbol{k}) = -\tau_{\boldsymbol{k}}\left(e\boldsymbol{E} - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu}{T}\boldsymbol{\nabla} T\right)\cdot \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \tag{37}$$

これを再び電流の式に代入して、

$$\begin{aligned} j_x &= -\sum_{\boldsymbol{k},\sigma} e v_{\boldsymbol{k},x}^2 \tau_{\boldsymbol{k}}\left(eE_x - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu}{T}\boldsymbol{\nabla} T\right) f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \\ &= L_{11}E_x + L_{12}\left(-\frac{\boldsymbol{\nabla} T}{T}\right) \end{aligned} \tag{38}$$

と書くことにする。L_{11} と L_{12} が線形応答の係数である。L_{11} は前と同じで電気伝導度 σ である。これに対して L_{12} が温度勾配 $\boldsymbol{\nabla} T$ を与えたときに電流を生じる項である。

これまで得られた形を書くと

$$\begin{aligned} L_{11} &= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} e^2 v_{\boldsymbol{k},x}^2 \tau_{\boldsymbol{k}}\left(-f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}})\right) \\ L_{12} &= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} e v_{\boldsymbol{k},x}^2 \tau_{\boldsymbol{k}}(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)\left(-f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}})\right) \end{aligned} \tag{39}$$

L_{11} と L_{12} を以前用いた Sommerfeld 展開を用いて計算することにしよう。$f'(\varepsilon_{\boldsymbol{k}})$ は $\varepsilon_{\boldsymbol{k}} \sim \mu$ の付近で鋭いピークを持つ（$T=0$ では $-\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)$）ということを用いると、$L_{11}$ は μ の関数 $\sigma(\mu)$ と書けることが分かる。$T=0$ の極限では $\mu=\varepsilon_{\mathrm{F}}$ （フェルミエネルギー）なので、

$$L_{11} = \sigma(\varepsilon_{\mathrm{F}}) \tag{40}$$

と書く。

もう 1 つの L_{12} を Sommerfeld 展開で同様に計算すると、

$$\begin{aligned} L_{12} &= 2\int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) e v_{\boldsymbol{k},x}^2 \tau_{\boldsymbol{k}}(\varepsilon-\mu)\left(-f'(\varepsilon)\right) \\ &= \frac{\pi^2}{3}(k_{\mathrm{B}}T)^2\sigma'(\varepsilon_{\mathrm{F}}) \end{aligned} \tag{41}$$

であることがわかる。

実験では、電流を流さないという境界条件の下で、温度勾配をかけ、そのとき発生する電場（電位差から求まる）を調べることができる。（Seebeck 効果）このときは、上記の式で $j_x = 0$ ということだから、逆に求めると

$$E_x = \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{\nabla_x T}{T} \tag{42}$$

となる。比例係数を Seebeck 係数と呼び（熱電能）S と書けば、$S = \frac{L_{12}}{TL_{11}}$ となるが、上で求めた式を代入すると、

$$S = \frac{\pi^2}{3e} k_{\mathrm{B}}^2 T \frac{\sigma'(\varepsilon_{\mathrm{F}})}{\sigma(\varepsilon_{\mathrm{F}})} \tag{43}$$

と書ける。この式を Mott の式という。自由な電子の場合は $e < 0$ としているので、S は負である。逆にホールが運動しているときは逆符号になる。ホール係数と同様に、Seebeck 係数 S を測定すれば、伝導を担っているのが電子であるかホールであるかが分かる。