鉱物の熱伝導率・熱拡散率－1. 熱伝導メカニズム－

桂 智 男*

Thermal Conductivity and Diffusivity of Minerals – 1. Mechanisms of Heat Transfer –

Tomoo KATSURA*

Abstract: Mechanisms and P - T dependence of thermal conductivity and diffusivity of minerals are reviewed. There are three heat transfer mechanisms: lattice, radiative and electric heat transfers. Lattice and radiative heat transfers are very important to the thermal regime in the mantle. Thermal diffusivity is an essential physical quantity to lattice heat transfer, whereas thermal conductivity is to radiative one. The mean free path of the particles carrying heat is the most important factor to discuss both thermal conductivity and diffusivity. In the case of lattice heat transfer, the mean free path is limited by the anharmonicity of lattice vibrations. Since the effect of the anharmonicity is approximately proportional to the absolute temperature, thermal diffusivity is inversely proportional to it. On the contrary, thermal diffusivity increases with increasing pressure, because the increase of pressure slightly decreases the effect of anharmonicity. The radiative heat transfer increases with increasing temperature according to the Stephan-Boltzmann's law. Because of the shortening of the mean free path of photon with increasing temperature, however, the radiative heat transfer increases in the smaller rate than T^4 . The pressure dependence of the radiative heat transfer may be negative.

1. はじめに

鉱物の熱伝導率・熱拡散率は、地球内部のダイナミクスを議論する上で非常に重要な物理量である。その重要性を示す一つの例として海洋プレートの沈み込みが挙げられる。海嶺で形成されたプレートは海洋下で移動しながら徐々に冷却され、その厚みを増してゆく。冷却されたプレートは、熱膨張(この場合は収縮)によって高密度化し、負の浮力を得て海溝部でマントル内部へ沈み込んでゆく。いったん沈み込んだプレート(スラブ)は、沈み込みによって周囲のマントルとの温度差がますます広がり、更に大きな負の浮力を得て、マントル深部へ沈み込んでゆく。しかし、マントル深部に沈み込んだスラブは、熱拡散によって徐々に周囲のマントルと熱平衡に近づき、最終的には負の浮力を失って沈み込みは停止すると考えられる。

このようなプレート運動の鍵は、まず海洋下でのプレートの冷却である。このプロセスは、単純な1次元の熱伝導の問題として解かれており、プレートの年代と熱流量との関係を説明したことは、プレートテクトニクスの成果の一つであった(例えば、Sclater and Francheteau¹⁾)。も

う一つのキーポイントは、沈み込んだスラブと周囲のマントルの間の熱拡散である。前述のように、沈み込みの駆動力は、スラブと周囲のマントルの間の温度差であり、この温度差はプレートの年齢と、熱拡散の速度と、沈み込みの速度の綱引きで決まる。このように、海洋プレートの形成と沈み込みには熱伝導と熱拡散が支配要因となるので、プレートのダイナミクスを定量的に議論するためには、マントルや海洋プレートを構成する物質の熱伝導率・熱拡散率の知識が必要不可欠である。

このような熱伝導率・熱拡散率の地球のダイナミクスにおける重要性にも関わらず、それに対する我々の理解は十分ではない。地殻・マントルを構成する鉱物の熱伝導率・熱拡散率の温度依存性についての情報は不十分であるし、圧力依存性に関しては殆ど全く分かっていないと言える。また、低圧下では簡単に低圧相に転移してしまうような、マントル深部を構成する高圧鉱物の熱伝導率・熱拡散率の測定例も非常に少ない。このため、プレート運動の原動力を理解する上で一番重要なスラブ内部の温度分布の定量的な見積もりは、現在の所不可能である。

熱伝導率・熱拡散率の研究が、その重要性にも関わらずあまりなされない理由の一つとして、鉱物学が地質学、特に岩石学と密接に関連して発達してきたために、鉱物学者が鉱物学の地球物理学への応用に関心を

1995年4月15日受理

* 岡山大学固体地球研究センター

Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Misasa, Tottori-ken 682-01, Japan

払ってこなかったことが挙げられる。そこでこの総説において、鉱物の熱伝導率・熱拡散率について鉱物学者向けの解説を行う。特に、鉱物の熱伝導メカニズムとそれから予想される熱伝導率・熱拡散率の温度・圧力依存性について議論する。熱伝導率のメカニズムについては、Klemens²⁾, Berman³⁾, Slack⁴⁾などに詳しいが、いずれも物性物理学者を対象として書かれており、鉱物学や固体地球物理学など地球科学を専攻するものにとって最適であるとは言い難い。その大きな理由の一つは、これらの解説が低温での熱伝導に重点が置かれており、地球科学的に興味のある室温以上の高温領域の熱伝導に関する解説の比重が相対的に小さいことにある。また、その構成が、非物性物理学者にとっては必ずしも物理的なイメージが湧き易いものとなっていない事も挙げられる。そこで、この総説では数学的厳密さよりも物理的イメージに重点を置いて、鉱物の熱伝導率・熱拡散率について議論したい。この総説は2部に分かれており、この第1部では熱伝導のメカニズムについて論じ、第2部では熱伝導率・熱拡散率測定法と、鉱物の熱伝導率・熱拡散率の値について具体的に論じる。

2. 熱伝導率と熱拡散率

物質移動を伴わない熱の輸送、または温度の伝播を表す物理量には、熱伝導率と熱拡散率の二つがある。以下に、両者の違いと物理的意味を簡単に説明する。

物体内の温度が場所によって異なっていると熱が温度の高い部分から低い部分に流れることを我々は感覚的に知っており、この現象を熱伝導と呼ぶ。そして単位時間に単位面積を横切って流れる熱量(これを熱流量という)は、そこでの温度勾配に比例すると考えられている。これをFourierの法則と呼び、1次元では次の式で表される。

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1)$$

ここに、 q は熱流量、 $(\partial T / \partial x)$ は温度勾配である。マイナスの符号は温度の高い方から低い方に熱が流れることを表す。この熱流量と温度勾配の間の比例係数を熱伝導率(thermal conductivity)と定義する。3次元の場合は q は3次のベクトル、 k は3×3次のテンソルとなり、熱伝導方程式は、

$$q = K \nabla T \quad (2)$$

と表される。

これに対し熱拡散率は、熱拡散という現象に対応している。熱拡散とは、物体内の温度が場所によって異なっても時間が経つと均一化するという現象であり、熱拡散率 κ はその均一化のスピードを表している。ただし、熱拡散という現象は熱伝導と本質的に同じものである。

Fig. 1 One-dimensional heat transfer through a differential element with thickness dx . Heat flows $q(x)$ and $q(x+dx)$, respectively, flow into and out of the element.

り、熱拡散率は以下のようにFourierの法則から導かれる。ここではFig. 1で示されるような厚み dx 、面積 A の板の熱収支を考える。この体積要素に点 x に位置する面から流入する熱流量を $q(x)$ 、点 $x+dx$ に位置する面から流出する熱流量を $q(x+dx)$ とすると、この区間内部の熱量は単位時間あたり $A\{q(x) - q(x+dx)\}$ だけ増加することになる。また、比熱を C 、密度を ρ とすると、この板の熱容量は $A dx \rho C$ となり、この領域内部の単位時間当たりの熱量の増加率は $A dx \rho C (\partial T / \partial t)$ となる。従って、

$$\begin{aligned} \rho C dx (\partial T / \partial t) &= p(x) - q(x+dx) \\ &= dx \frac{\partial q}{\partial x} = -dx \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) = dx k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3) \end{aligned}$$

すなわち、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4)$$

となる。式(4)は1次元の熱拡散方程式と呼ばれる。比例係数 $k/\rho C$ は熱拡散率(thermal diffusivity)と呼ばれ、ここでは κ で表す。式(4)を3次元に拡張すると、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \text{grad}(K \nabla T) \quad (5)$$

となる。

熱拡散率の定義から明らかなように、熱拡散率は熱伝導率を物体の単位体積あたりの熱容量で割っただけであり、前述のようにこの二つの量はほぼ同じ物理現象に対応している。異なる点は、熱伝導率は温度分布と熱量を結ぶ物理量であるのに対して、熱拡散率は温度分布と温度の時間変化を結ぶ物理量であることである。熱拡散率と熱伝導率のどちらがより本質的な物理量かという事はそのメカニズムに依り、一概には言えない。筆者は、後述する格子伝導の場合は熱拡散率が、輻射伝導の場合は熱伝導率がより本質的な物理量であると考ええる。

3. 固体の主な熱伝導メカニズム

固体の主な熱伝導メカニズムには、格子伝導、輻射伝導、電子伝導の三つが挙げられる。以下に簡単にそれぞれの特徴を説明する。

格子伝導は、固体の熱伝導のなかで最も基本的なものであり、格子振動の伝播によって熱を伝導するものである。格子振動を原子振動と言い換えれば、アモルファスにも当てはまり、すべての物質で重要な熱伝導メカニズムである。格子振動を量子化したものはフォノンと呼ばれるので、格子伝導はフォノン伝導とも呼ばれる。後で述べるように、格子伝導は低温で卓越し、一般に温度上昇と共に減少する。

輻射伝導は熱放射によって熱を伝導するものであり、透明度の高い物質にとって重要な熱伝導メカニズムである。光を量子化したものは光子と呼ばれるので、光子伝導とも呼ばれる。良く知られているように、熱放射のエネルギーの総量は絶対温度の4乗に比例するので、輻射伝導は温度上昇と共に急激に増大する。輻射伝導は高温の物体が光としてエネルギーを射出し、その光が他の物体もしくはその物体の別の部分に吸収されることによって「熱」を伝導する過程である。従って、輻射伝導の場合、熱伝導率には物理的意味があるが、熱拡散率は熱伝導率を物体の比熱で除したという以上に物理的な意味は全くない。

電子伝導は金属において重要な熱伝導メカニズムである。これは自由電子が熱を伝導するものである。自由電子の平均自由行程は、通常、フォノンと比べて非常に長いので、電子伝導は格子振動に比べて非常に効果的である。このため、金属は絶縁体と比べてしばしば一桁以上高い熱伝導率、熱拡散率を持つ。金属は熱も電気も殆どすべて自由電子が運ぶため、熱伝導率と電気伝導率の間には比例関係が成り立ち、Wiedemann-Franzの法則と呼ばれる³⁾：

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{2}{3} \frac{m_e v^2 c_e}{e^2} \quad (6)$$

ここに、 K は熱伝導率、 σ は電気伝導率、 e は電気素量、 m_e は電子の質量、 c_e は電子の比熱である。Fig. 2には金属の熱伝導率を電気伝導率に対してプロットしてある。殆どすべての金属が原点を通る直線上に乗っていることが分かるであろう。

主要な造岩鉱物の大部分は半透明な絶縁体であり、また地球内部は高温なので、地殻とマントルでは、格子伝導と輻射伝導が重要な熱伝導メカニズムであり、電子伝導は重要ではないと考えられる。

Fig. 2 Relationship between thermal and electric conductivities of metals.

4. 熱抵抗と平均自由行程

ここでは、熱伝導を議論する上で重要な概念である熱抵抗と平均自由行程について述べる。

熱伝導率を定義している式(1)、Fourierの法則は熱流量が温度勾配に比例することを主張している。この事は感覚的には至極当然のことであるが、物理的には当然のことではない。例として、ここでは真空中に平衡に置かれた2枚の無限平面AとBの間の熱輸送について考えてみよう。今、平面Aの温度を T_0 、平面Bの温度を $T_0 + \delta T$ とする。平面Aから平面Bに放射される熱放射のエネルギーは、Stefan-Boltzmannの法則から、単位面積当たり σT_0^4 であり、平面Bから平面Aに放射されるエネルギーは $\sigma(T_0 + \delta T)^4$ である。ここに、 σ はStefan-Boltzmann定数である。平面A、Bが黒体であると仮定すると、平面Aから平面Bに流れる熱流量はこの二つの差で、 $\sigma T_0^4 - \sigma(T_0 + \delta T)^4 \approx -\sigma \delta T T_0^3$ である。この式の意味するところは、平面Aから平面Bに流れる熱流量は、この二つの平面の温度差に比例するのであって、温度勾配、すなわち(温度差)/(面間距離)に比例するのではない。言いかえると、平面Aと平面Bの間の温度勾配が変わろうと、二つの平面の間の温度差が一定である限り、熱流量は一定である。この場合、Fourierの法則(式(1))は成り立たず、そのため我々は真空の熱伝導率を定義することが出来ない。

けれども、固体の中を流れる熱流の場合はこれとは異なる事を我々は知っている。例えば、有限の長さを持つ

a) Absence of thermal resistance b) Presence of thermal resistance

Fig. 3 Heat transfer from the left wall to the right wall through a medium by the particles (arrow).

a) Absence of thermal resistance. All the particles directly reach the right wall without any interaction with the medium. The amount of transferred heat only depends on the number of the particles, not but on the distance between the walls.

b) Presence of thermal resistance. Not all the particles cannot reach the right wall. The particles are hit by the thermal resistance of the medium (crosses), and part of them come back to the left wall. The number of the particles reaching the right wall in the case b) is smaller than that in the case a). Since the number of the hitting increases with increasing the distance between the walls, the amount of the heat flow depends on the distance.

棒があって、その両端の温度が T_0 と $T_0 + \delta T$ であった場合、熱流の大きさは温度差 δT に比例すると共に、棒の長さ l に反比例する。すなわち温度勾配に比例する。だからこそ、焚火の中に火かき棒を突っ込んでも、棒が長ければ我々は火傷を負わなくて済むわけである。このように固体中の熱流が温度差ではなく温度勾配に比例する理由は、真空中とは異なり固体の中には熱が流れるのを妨げようとする働き、すなわち熱抵抗があるためである。そのため、一定の温度差があっても、伝播する距離が長いと、熱流は抵抗を受けて流量が低下する。熱抵抗を微視的に説明すると、熱抵抗とは熱を輸送する「粒子」を消滅させたり、「粒子」の運動を反転させたりすることによって、「粒子」が熱を輸送するのを妨げる作用である。ここに熱を輸送する「粒子」とは、気体の場合は気体粒子そのものであり、固体の格子伝導ならばフォノン、輻射伝導ならば光子である。

熱抵抗について考えるために、再び真空中の無限平面A, Bを取り上げてみよう(Fig. 3)。ただし、今度は平面A, Bの間に物体が存在しているとする。物体が透明ならば、平面Aから射出された熱放射は、物体を素通りして直接平面Bに熱を輸送する。この場合、状況は物体が存在しない場合と変わらない。しかし、間にある物体の透明度が低くなると状況が変わってくる。平面Aから射出された熱放射の一部は、途中で物体に吸収される。物体

は輻射を吸収することによって加熱される。熱せられた物体の一点から2次的な輻射をすべての方向に射出し、射出された輻射は物体の別の点を加熱する。こうして物体内で輻射と吸収を繰り返して、最終的に、物体の平面Bに接した部分からの輻射によって平面Bに熱が輸送される。この過程では、平面AからBへの輻射による熱輸送は、物体内部での吸収と2次的な輻射によって反転させられるので、平面A-B間の距離が長いと反転させられる回数が増え、結果として熱流量が低下する。この結果、平面A-B間の熱流量は、平面A-B間の温度差だけではなく、距離の関数にもなる。この輻射の吸収と第2の放射が、輻射伝導の熱抵抗である。

以上の議論から明らかなように、熱抵抗は物体の熱伝導を議論する上で最も重要な概念である。熱抵抗の大きさは、熱を輸送する粒子が他の粒子その

他と衝突したり、消滅したりせずに進むことの出来る距離の平均、すなわち平均自由行程の逆数を尺度とするのが便利である。

気体の分子運動論との類似から、平均自由行程の概念を用いて熱伝導率は次の式で表される。

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l \quad (7)$$

ここに、 v は熱を輸送する粒子の速度、 l は粒子の平均自由行程、 C は単位体積あたりの、熱を運ぶ粒子の比熱である。

前述したように、熱拡散率は熱伝導率を比熱で除した量なので、熱拡散率は

$$\kappa = \frac{1}{3} v l \quad (8)$$

と表される。この式は格子伝導の場合は意味があるが、輻射伝導の場合は意味がない。なぜなら、熱を運ぶのは光であり物質そのものではないからである。輻射伝導の場合は、

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_{\text{part}}}{C_{\text{matr}}} v l \quad (9)$$

と書くのが正しい。ここに、 C_{part} は熱を輸送する粒子の、 C_{matr} は物質の、それぞれ単位体積あたりの比熱である。

式(7)と式(8)は、物質の熱拡散率・熱伝導率を議論する上で最も基本的な式である。この式を用いて熱拡散

率・熱伝導率を定量的に議論することは難しいが、温度・圧力依存性を定性的に議論することは可能である。以下の章では、今まで述べたことを踏まえて、鉱物の熱伝導率と熱拡散率の温度・圧力依存性を議論することにする。

5. 格子伝導

第3章で述べたように、格子伝導とは格子振動が伝播して行くことによって熱を輸送するメカニズムである。すなわち、高温部は格子振動のエネルギーが大きく、低温部では小さいので、物体内で格子振動のエネルギー分布の均一化がおこるため、高温部から低温部に格子振動のエネルギー(すなわち熱)が流れる。これをフォノンを用いて言い換えると、高温部にはフォノンが多数分布し、低温部には少数のフォノンしか分布していないので、平衡状態に近づこうとするために、フォノンの移動が生じ、このフォノンの移動によって熱が輸送される。

量子力学によれば、一つの振動子のとりうるエネルギーは、 $(n+1/2)h\nu$ ($n=0, 1, 2, \dots$)に限られている。ここに h はプランク定数、 ν は振動数、 n は量子数である。この場合、量子数 n は一つの振動子に存在するフォノンの数を意味する。統計力学の教えるところでは、系が熱平衡状態にあるとき n の平均値 N^0 は

$$N^0 = \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (10)$$

である。ここに、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。高温領域では、 $N^0 \approx kT/h\nu$ となる。これよりフォノンの数は系の絶対温度に比例するので、温度の分布はそのままフォノンの分布に対応する。従って、格子伝導によってフォノンの分布が均一化する過程とは、温度が均一化する過程(熱拡散)に等しい。それゆえ格子伝導の熱輸送を表す物理量としては熱伝導度よりも熱拡散率が本質的な物理量であるとみなされるので、以下では熱拡散率について論じる。

熱拡散率を表す式(4)において、格子伝導では熱を運ぶ粒子はフォノンであるので、 ν はフォノンの速度、 l はフォノンの平均自由行程である。フォノンの速度が弾性波速度と等しいと仮定すると、フォノンの速度は温度圧力に対して余り変化しないと考えられる。そこで、熱拡散率の大きさを決める最も重要な因子はフォノンの平均自由行程 l であると言える。

そこで、平均自由行程について考えてみよう。もし、結晶格子が完全で、格子振動が調和的なら格子振動の伝播は何の抵抗もうけない。格子振動は全く減衰すること

Fig. 4 Schematic drawing of the vibrating atom in the atomic potential. A) At low temperature. The atom vibrates nearly harmonically. B) At high temperature. The atom comes up from the bottom of the potential. The atomic vibration increases its anharmonicity.

なく、伝播方向も変えず、無限の距離を真っ直ぐ伝播してゆく。二つの波が交差しても、重ね合わせの原理によって二つの波は互いに何の相互作用も受けず、素通りする。この状態における熱伝導が、透明な物質の輻射伝導と同じ状況であることはすぐに推察される。物体中を流れる熱流の大きさは物体の両端の温度差の関数であるが、温度勾配の関数にはならない。従って、この場合は熱拡散率は定義することができない。

格子伝導の熱抵抗には主に二つの原因が考えられる。一つは結晶格子が不完全であることによって格子振動の伝播が妨げられることである。もう一つは格子振動の非調和性によって格子振動の伝播が妨げられることである。以下にこの二つの熱抵抗について論じる。

5.1 格子振動の非調和性による熱抵抗

極低温では原子はポテンシャルの底でのみ振動しており(Fig. 4a), その領域では原子ポテンシャルは調和的であると近似することが出来る。すなわち、絶対0度での原子の位置を $x=0$ と置き、原子ポテンシャル $U(x)$ を

$$U(x) = a_1x^2 + a_2x^3 + a_3x^4 + \dots \quad (11)$$

Fig. 5 Schematic drawing of the lattice vibration. The atoms (gray circles) vibrate vertically. Because the atomic lattice is a discrete medium of vibration, the wavelength of the lattice vibration cannot be shorter than the distance of atoms. Even though a wave whose length is supposed to be shorter than the distance (thin line), it is equal to a wave with much longer length (thick line).

と表すと、 $x=0$ では $|a_1x^2| \gg |a_2x^3| \gg |a_3x^4|$ であるので2次の項までとると、

$$U(x) = a_1x^2$$

となる。このとき、原子の運動 $x(t)$ は、境界条件を $x(0)=A$, $\dot{x}(0)=0$ とすると、

$$U(x) = A \cos(\omega t) \quad (12)$$

となる。ただし $\omega = \sqrt{a_1/m}$ であり、 m は原子の質量である。

温度が上昇すると、原子は徐々にポテンシャルの底から這い出し(Fig. 4b), 原子振動は調和振動からずれて、非調和の効果が出てくる。すなわち、ポテンシャルの3次以上の項が無視できなくなってくる。ここでは簡単のために a_2x^3 の項までとることとする。ポテンシャルは、

$$U(x) \equiv a_1x^2 + a_2x^3 \quad (13)$$

となつて、運動方程式は、

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2x - \phi x^2 \quad (14)$$

と書くことが出来る。ここに、 $\phi = -3a_2/m$ である。 $|\phi x^2| \ll |\omega^2x|$ とし、(12)式を用いて(14)式を上と同じ境界条件のもとで近似的に解くと、

$$x(t) \equiv \frac{A^2\phi}{2\omega^2} + A \frac{A^2\phi}{3\omega^2} \cos(\omega t) + \frac{A^2\phi}{6\omega^2} \cos(2\omega t) \quad (15)$$

となる。この式は、原子振動のポテンシャルの非調和項が効いてくると、調和振動のみの場合よりも基本振動の振幅が減少すると共に(この近似解では $A - \frac{A^2\phi}{3\omega^2}$)、第3項に表される高調波が出現する(この近似解では $\frac{A^2\phi}{6\omega^2} \cos(2\omega t)$ の項)事を意味する。すなわち、低振動数の格子振動のエネルギーが高振動数の格子振動に移動する。

Fig. 6 Umklapp process: Although the imaginary wave with shorter length than the atomic distance propagates from the left to right (from the thick line to the thin line), the actual wave propagates in the opposite direction (from the black squares to gray squares).

エネルギーが高振動数の格子振動に移動する。

さて、格子振動において無限に高い周波数の波動が存在することは可能であろうか。もし、物体が連続体なら弾性波の波長は無限に短くなることが出来、振動数は無限に高くなることが出来る。だが格子振動の場合は、媒体である原子の配列は離散的であり、原子の間隔 a より短い波長の振動は意味を持たない⁵⁾。すなわち、原子間隔 a より短い波長の波動は、それは物理的には遥かに長い波長を持つ波動と等価である(Fig. 5)。この事を波動ベクトル K_{ph} を用いて表現すれば、格子振動の波動ベクトルは、第一ブリリアンゾーン内にあるもの $-\pi/a < K_{ph} \leq \pi/a$ のみに意味があり、第一ブリリアンゾーンの外にある波数ベクトルは、 $2\pi/a$ の正数倍だけ差し引いて第一ブリリアンゾーン内に変換した波数ベクトルと物理的に同等である。すなわち、

$$K_{ph}' = K_{ph} + nG \quad (16)$$

ここに、 K_{ph}' は第一ブリリアンゾーン内に変換された波数ベクトル、 G は逆格子ベクトル、 n は整数である。

式(16)から、第一ブリリアンゾーンの外にある波動ベクトル K_{ph} を第一ブリリアンゾーン内に変換したとき、変換した波動ベクトルはもとの波動ベクトルと符号が逆になる場合があるということが分かる。これを図示したのが、Fig. 6であり、細線で表された短波長の波動(その波動ベクトルは第一ブリリアンゾーン外にある)の進行方向と、四角形で示された物理的に意味のある格子振動の進行方向は逆であることが分かる。

以上のことをまとめると次のようになる。格子振動のポテンシャルの非調和項の効果が無視できないような場

合、低振動数の波動のエネルギーが消費されて、高振動数の波動が励起される。励起された高振動数の波動の中で波長が原子間隔より短くなったもののあるものは、もとの波動と逆方向に進行する。この過程は反転過程(ウムクラップ過程)と呼ばれる⁹⁾。このメカニズムにより、ある方向に伝播している格子振動は、減衰されたり転回させられたりして、格子振動の伝播による熱輸送が抵抗を受ける。格子振動の非調和性による熱抵抗は、固体の熱伝導を議論する上で最も本質的かつ重要なメカニズムである。

5.2 格子の不完全性による熱抵抗

前述したように、低温では格子振動は調和振動に近づく、反転過程の効果は小さくなる。このような状況では、反転過程よりむしろ結晶格子の不完全性が重要な熱抵抗メカニズムとなる。

結晶格子の不完全性の代表例は不純物の存在である。例えば、Jackson と Walker⁶⁾はNaF単結晶の熱伝導率を不純物濃度の関数として測定した。彼らは、結晶中の不純物濃度が上昇するに従い、低温(10-20 K)における熱伝導率は減少することを示した。NaとFは1種類の同位体しか持たないのでJacksonとWalkerは不純物の効果のみを論じたが、異なる同位体の存在もまた熱抵抗の原因となる。例えば、Geballe and Hull⁷⁾は⁷⁴Geを95.8%まで濃縮したゲルマニウムの熱伝導率の最大値は、通常のゲルマニウム(主な同位体の存在比は⁷⁰Ge: 20.5%, ⁷²Ge: 27.4%, ⁷⁴Ge: 36.5%)の結晶に比べて3倍大きいことを示した。

結晶格子の不完全性の原因としては、種々の格子欠陥も挙げられる。例えば、Anderson and Malinowski⁸⁾は、塑性変形させて転位密度を上昇させたLiF結晶は、変形前のLiF結晶より低い熱伝導率を持つことを0.02-1.0 Kの温度範囲で示した。結晶格子の乱れをさらに押し進めたのがアモルファス物質である。アモルファス物質は同じ化学組成を持つ結晶に比べてずっと低い熱拡散率・熱伝導率を持つことが予想される。事実、シリカガラスは石英に比べて遥かに低い熱伝導率を持つことが知られている。例えば、約10 Kでは石英の熱伝導率は $10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ のオーダーであるが、シリカガラスは $10^{-1} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ のオーダーである⁹⁾。

結晶格子の不完全性の最たるものは、結晶粒界である。そのため、多結晶体の場合、熱伝導率は構成している結晶の粒径の関数となる。また、単結晶試料の場合、測定される熱伝導率の値は試料の大きさの関数となることも知られている³⁾。

このように、極低温では、格子の不完全性が熱抵抗の主な原因であるので、鉱物の熱拡散率は鉱物の本質的な

物性ではなく、外因的なメカニズムで決まってしまう。特に、欠陥も不純物もほとんどないような場合、熱拡散率は結晶のサイズで決まってしまうので、もはや熱拡散率や熱伝導率という物性量が意味を持たなくなってしまう。けれども、地球科学で重要な室温以上の温度では、格子伝導の熱抵抗はほぼ完全に反転過程だけに由来しており、結晶の不完全性の効果は無視できるほど小さく、考慮する必要はほとんどない。地球科学では格子伝導による熱拡散率・熱伝導率は結晶構造と主成分の化学組成でほぼ決まるといって良く、欠陥が重要な支配構造となる電気伝導度、粘性率、拡散係数などと比べて非常に扱いやすい物性量であると言える。

5.3 格子伝導の温度依存性

式(12)と式(13)から、非調和ポテンシャルによって励起された高調波と基本振動のエネルギーの比は

$$\left(\frac{A^2\phi}{6\omega^2} \cdot 2\omega\right)/(A\omega)^2 = \frac{\phi^2}{3\omega^4}A^2 \quad (17)$$

となる。すなわち、反転過程の起こる割合は、基本振動の振幅の2乗に比例し、振動数の4乗に反比例することが分かる。デバイ温度以上では格子振動の周波数はほぼ一定なので、高温では反転過程の起こる割合は格子振動のエネルギーに比例すると言える。また、エネルギー等分配則から、一つの振動モードの持つエネルギーは $1/2kT$ に等しいので、反転過程の起こる割合は絶対温度に比例することが分かる。フォノンの平均自由行程は反転過程の起こる割合に反比例するので、式(8)から、熱拡散率は絶対温度に反比例することが分かる。ただし、ここではフォノンの速度は温度によらずほぼ一定としている。この仮定は、弾性波速度が1000 Kで5%程度しか変化しないことから、ほぼ正しいと考えられる。さらに、比熱も高温では温度依存性が非常に小さいので、熱伝導率もまた高温では絶対温度に反比例すると考えられる。これは熱伝導率の $1/T$ 則として知られている。

ただし、非常に高温ではフォノンの平均自由行程はもはや絶対温度に反比例せず、ほぼ一定値をとる事が予想されている。それは、格子振動の媒体である原子が離散的であるので、フォノンの平均自由行程は原子間隔以上短くなれないためである。従って、超高温では、熱伝導率を決定する因子である比熱、フォノン速度、フォノン平均自由行程のどれもがほぼ一定となるため、熱伝導率もまたほぼ一定となることが予想される¹⁰⁾。

5.4 格子伝導の絶対値

格子伝導の絶対値を評価することは難しい。Dugdale と MacDonald¹¹⁾はモースポテンシャルを用いて熱物性量に対する格子振動の非調和性の影響について解析し、非

調和性を測る尺度として常に $\alpha\gamma T$ というパラメータがでてくるところを見出した。ここに、 α は熱膨張率、 γ はグリュナイゼンパラメータである。このことから、彼らはフォノンの平均自由行程も $\alpha\gamma T$ の関数になるとし、以下の式を仮定した(DugdaleとMacDonald¹²⁾)：

$$l \propto A / \alpha \gamma T \quad (18)$$

A は格子定数である。式(18)と、式(8)もしくは式(7)から熱拡散率と熱伝導率は各々

$$\kappa \propto \frac{A v}{\alpha \gamma T} \quad (19)$$

$$\kappa \propto \frac{A C v}{\alpha \gamma T} \quad (20)$$

フォノンの速度が物質のバルク音速に等しいと近似すると、式(20)は最も一般に用いられる熱伝導率の表式に等しい。

$$k \propto \frac{M A \theta^3}{\gamma T} \quad (21)$$

M は原子の重さ、 θ はデバイ温度である。式(21)はアルカリハライドのような簡単な物質では比例定数は比較的一定であるが¹²⁾、普通の鉱物のような複雑な物質で成り立つかどうかは分からない。

5.5 格子伝導の圧力依存性

Fig. 4bに示されるように、絶対0度以外では、原子の平均位置はポテンシャルの底より外側にある。すなわち、通常、熱膨張率は正である。物質に圧力がかかると、原子間距離が縮み、原子の平均位置はポテンシャルの底に押し込まれる。この場合、格子振動のポテンシャルの非調和性が減少し、熱拡散率・熱伝導率は上昇することが期待される。すなわち、熱拡散率・熱伝導率は正の圧力依存性を持つと予想される。この予想は実験的にも裏付けられている¹³⁾。

以上は相転移の存在しない場合であるが、相転移が存在する場合はどうであろうか。構成している原子の配位数が増加しない相転移の場合は原子間距離が縮まるので、上と同じ理由で熱拡散率・熱伝導率は上昇すると考えられる。逆に、原子の配位数が増加する相転移の場合は原子間距離が大きくなるので、上と逆の理由で熱拡散率・熱伝導率は減少すると考えられる¹⁴⁾。

6. 輻射伝導による熱伝導率

前述したように、輻射伝導は熱放射によって発せられた光が半透明な物体中を進行することによって行われる熱輸送現象であり、その大きさは熱放射の大きさに依存する。また、輻射伝導の熱抵抗は、物質による光の吸収と散乱であるので、輻射伝導の大きさは、物質の不透明

度に依存する。

Clark¹⁵⁾は輻射伝導による熱伝導率 K_{rad} を次の式で表した。

$$K_{\text{rad}} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{n^2 \partial J}{\epsilon} \frac{\partial J}{\partial T} d\lambda \quad (22)$$

ここに、 n は屈折率、 ϵ は物質の不透明度であり、いずれも絶対温度と放射される光の波長の関数である。 J はプランクの輻射関数であり、次の式で表される。

$$J = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (23)$$

式(22)を積分すると、

$$K_{\text{rad}} = \frac{16n^2 \sigma T^3}{3\epsilon} \quad (24)$$

が得られる。ここに ϵ は物質の平均不透明度である。

物質の不透明度 ϵ は、光の強度が $1/e$ に減衰する距離の逆数として定義される。すなわち、もとの光の強度を I_0 とすると、距離 x 進行したときの強度 I は

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\epsilon}\right) \quad (25)$$

である。光(フォトン)の平均自由行程 l は、

$$l = \frac{1}{I_0} \int_0^\infty I \exp\left(-\frac{x}{\epsilon}\right) dx = \frac{1}{\epsilon} \quad (26)$$

となり、フォトンの平均自由行程は物質の不透明度の逆数であることが分かる。

さて、式(24)より、物質の屈折率と不透明度が一定ならば、輻射熱伝導率は絶対温度の3乗に比例することが分かる。従って輻射伝導は高温領域では重要な熱伝導メカニズムであるといえる。ただし、屈折率と不透明度は温度に対して一定ではない。特に不透明度は温度と共に急激に変化する場合がある。大部分の鉱物のような半透明な絶縁体の場合、光の吸収には大まかに言って格子振動による吸収と価電子帯の電子が伝導帯にジャンプする事による吸収の2種類があり、共に温度上昇と共に上昇する。格子振動による吸収に関しては、温度上昇に従って振動のモードの数が増加するために、吸収が増大する。また、価電子帯の電子が伝導帯にジャンプする確率は、バンドギャップを E_g とすると $\exp(-E_g/kT)$ に比例するので、温度上昇と共に増大し、その結果電子のジャンプによる光学的吸収もまた温度と共に増大する。これらの理由によって、輻射熱伝導率は絶対温度の3乗よりは緩やかに上昇する。特に遷移金属を含んだ鉱物の場合は、電子のジャンプによる光学的吸収が大きいので、高温での輻射伝導の増大はあまり大きくない。また、この他に、輻射される光の波長は温度上昇と共に短波長側にずれるために、物質によってはエネルギーが最大となる波長が光学的吸収帯に近づくという理由によって、温度上昇と共に

光学的吸収が急激に増加する場合がある。

輻射伝導の圧力依存性を議論することは難しい。輻射される光のエネルギー量は温度だけの関数なので、輻射伝導の圧力依存性は屈折率と光学的吸収の圧力依存性によって決定される。屈折率は密度の関数なので、圧力増加と共に通常増加するはずである。また、ウスタイト(wüstite)の電気伝導度は圧力の上昇と共に大きくなることが知られているので¹⁶⁾、遷移金属のバンドギャップは圧力増加と共に小さくなると考えられる。従って、遷移金属を含有する鉱物では光学的吸収は圧力増加と共に増大する。このように屈折率と不透明度の圧力依存性は輻射伝導の圧力依存性に対して互いに逆の効果をもたらすので、輻射伝導が正の圧力依存性を持つか負の圧力依存性を持つかはよく分からない。ただし、鉄を含む相について、Mao and Bell¹⁶⁾は $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ の不透明度を常温で27 GPaまで測定し、不透明度は0 GPaから27 GPaまでの10倍以上増大することを示しており、遷移金属を多量に含む鉱物の輻射伝導は負の圧力依存性を持つと期待される。

光学的吸収・散乱が不純物濃度や結晶の欠陥構造に強く依存することから、輻射伝導は、不純物や欠陥の影響を格子伝導より強く受けると考えられる。このことを明確に示した研究は少ないが、Shankland et al.¹⁷⁾はかんらん石の光学的吸収を酸素分圧を制御しながら行い、輻射伝導は酸素分圧の増大と共に減少することを示した。酸素分圧の増大に伴い $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比の増大と共に陽イオンの空格子点が増加するので、この結果は Fe^{3+} による吸収と空格子点による吸収の効果を表している可能性がある。

光学的散乱を起こす最も大きな要因は、結晶粒界である。これは、結晶粒界における格子の乱れと、結晶の異方性などのために隣り合う結晶の屈折率が異なっていることにより起こる¹⁸⁾。粒界散乱と内部での吸収の両方を効果に入れたときフォトンの平均自由行程は以下のように表される¹⁷⁾。

$$l = \frac{1}{\varepsilon + \sigma(1 - \cos\theta)} \quad (27)$$

σ は散乱係数であり、粒径の逆数にはほぼ等しい。 $\cos\theta$ は、マントルでは $\cos\theta \geq 0.95$ とされている¹⁹⁾。この場合、結晶粒径が単結晶中のフォトンの平均自由行程と同じ程度かそれより小さいと、平均自由行程は結晶粒径に大きく依存する様になる。単結晶中のフォトンの平均自由行程は、鉱物によって大きく異なるが、例えばマントルのかんらん石の場合、1300 K以上では約1 mmである²⁰⁾。多くのかんらん岩は数mmの粒径を持っているので、マント

ル中では普通は結晶粒界による散乱の輻射伝導に対する寄与は大きくない。ただし、沈み込むスラブの内部のように大きな差応力下において結晶粒径が小さいことが期待される場合は、フォトンの平均自由行程は殆ど結晶粒径によってのみ決まるであろう。

7. まとめ

鉱物にとって重要な熱伝導メカニズムは格子伝導と輻射伝導である。格子伝導は格子振動のエネルギーの分布が均一化しようとすることによっておきる。格子伝導の主な熱抵抗は、室温以上の温度では原子ポテンシャルの非調和性である。そのため、格子伝導の大きさは、ほとんど主要構成原子種と結晶構造にのみ依存し、不純物や欠陥の影響は非常に小さい。格子伝導の大きさは、近似的に絶対温度の逆数に比例し、圧力に対しては正の微分依存性を持つ。輻射伝導は熱放射によって発せられた光によって熱が伝播する現象である。その熱抵抗の原因は物体による光学的吸収と結晶粒界による散乱である。光学的吸収の大きさは、欠陥構造や不純物濃度に大きく依存するため、輻射伝導の大きさは主要構成原子種と結晶構造だけでは決まらない。輻射伝導は、熱放射によって起こるため正の温度依存性を持つが、その温度依存性は T^4 よりは小さい。圧力依存性は負である可能性が大きい。このように、格子伝導と輻射伝導は互いの逆の温度依存性・圧力依存性を持つため、互いに打ち消しあう傾向にあり、格子伝導と輻射伝導をあわせた熱伝導率・熱拡散率の温度・圧力依存性を予測するのは困難である。謝辞：この様な総説を書く機会を与えてくれた鉱物学雑誌編集委員会の飯石一明氏と神崎正美氏に感謝する。この原稿は、1994年のYMO夏の学校で講演したものをまとめたものであり、話す機会を与えてくれた永井隆哉氏、篠田圭司氏らYMO夏の学校幹事に感謝したい。また、伊藤英司氏と宝来帰氏には草稿を読んで頂き、有用なコメントを頂いた。

文 献

- 1) Sclater, J. G. and Francheteau, J. (1970): The implication of terrestrial heat flow observations on current tectonic and geochemical models of the crust and upper mantle of the earth. *Geophys. J. Royal Astr. Soc.*, **20**, 509-542
- 2) Klemens P. G. (1958): Thermal conductivity and lattice vibrational modes. *Solid State Physics*, **7**, 1-98.
- 3) Berman, R. (1976): *Thermal Conduction in Solids*, Oxford University Press, Oxford, 193pp.
- 4) Slack, G. A. (1979): The thermal conductivity of nonmetallic crystals. *Solid State Physics*, **34**, 1-71.
- 5) Kittel, C. (1986): *Introduction to Solid State Physics* 6th

- Edition, John Wiley & Sons, New York, 646 pp. (キッテル, 固体物理学入門第 6 版, 丸善).
- 6) Jackson, H. E. and Walker, C. T. (1971) : Thermal conductivity, second sound, and phonon-phonon interactions in NaF. *Phys. Rev. B*, **4**, 1428-1439
 - 7) Geballe, T. H. and Hull, G. W. (1958) : Isotopic and other types of thermal resistance in germanium. *Phys. Rev.*, **110**, 773-775
 - 8) Anderson, A. C. and Malinowski, M. E. (1972) : Interaction between thermal phonons and dislocations in LiF. *Phys. Rev. B*, **5**, 3199-3210.
 - 9) Zeller, R. C. and Pohl, R. O. (1971) : Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids. *Phys. Rev. B*, **4**, 2029-2041.
 - 10) Roufosse, M. C. and Klemens, P. G. (1974) Lattice thermal conductivity of minerals at high temperatures. *J. Geophys. Res.*, **79**, 703-705.
 - 11) Dugdale, J. S. and MacDonald, D. K. C. (1954): Vibrational anharmonicity and lattice thermal properties. *Phys. Rev.*, **96**, 57-62.
 - 12) Dugdale, J. S. and MacDonald, D. K. C. (1955) : Lattice thermal conductivity. *Phys. Rev.*, **98**, 1751-1752.
 - 13) Ross, R. G., Andersson, P., Sundqvist, B. and Bäckström, G. (1984) : Thermal conductivity of solids and liquids under pressure. *Rep. Prog. Phys.*, **47**, 1347-1402.
 - 14) Roufosse, M. C. and Jeanloz, R. (1983) : Thermal conductivity of minerals at high pressure: the effect of phase transitions. *J. Geophys. Res.*, **88**, 7399-7409.
 - 15) Clark, S. P., Jr. (1956) : Effect of radiative transfer on temperature in the earth. *Bull. Geol. Soc. America*, **67**, 1123-1124.
 - 16) Mao, H. K. and Bell, P. M. (1972) : Electrical conductivity and the Red Shift of absorption in olivine and spinel at high pressure. *Science*, **176**, 403-406
 - 17) Shankland, T. J., Nitsan, U. and Duba, A. G. (1979) : Optical absorption and radiative heat transport in olivine at high temperature. *J. Geophys. Res.*, **84**, 1603-1610.
 - 18) Klemens, P. and Greenberg, I. N. (1973) : Radiative heat transfer through composite materials. *J. Appl. Phys.*, **44**, 2992-2995.
 - 19) Pitt, G. D. and Tozer, D. C. (1969) : Radiative heat transfer in dense media and its magnitude in olivines and some other ferromagnesian minerals under typical upper mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Int.*, **2**, 189-199.
 - 20) Schatz, J. F. and Simmons, G. (1972) : Thermal conductivity of earth's material at high temperatures. *J. Geophys. Res.*, **77**, 6966-6983.