

「物性なんでも Q&A」第 5 回

グラファイトとダイヤモンドの物性

佐藤勝昭 東京農工大学／科学技術振興機構

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。ここでは第5回として、グラファイトとダイヤモンドに関する質問をご紹介します。一部については、やりとりを省略しています。

分類	番号	質問内容	所属
光物性	269	ダイヤモンドとグラファイトの色のちがい	科学コミュニケーター
固体物性	623	ダイヤモンドとグラファイトの物性の違い	個人事業主
熱物性	1131.	ダイヤモンドとグラファイトの熱伝導	研究機関
結晶工学	1045.	グラファイトとダイヤモンドの点欠陥の活性化エネルギー	大学
機械的性質	938.	高配向性グラファイトの硬さ	企業
結晶工学	972.	ダイヤモンド結晶の末端の価電子状態	高校教員

269. ダイヤモンドとグラファイトの色のちがい

Date: Thu, 23 Oct 2003 15:16:15 +0900

Q1: 佐藤 勝昭 先生

はじめまして。業界団体に勤める T と申します。

一般消費者の方に科学を身近に感じてもらおうと、科学に関係のあるテーマについて紹介するコラム等をつくっています。このたび「ダイヤモンドと黒鉛」をテーマとして取り上げ、同じ炭素からできているのに外観や性質に、ものすごい違いがあるということを知りやすく説明したいと、ウェブで調べているうちに、先生の素晴らしいページにめぐり合えました！お忙しい中恐縮ですが、御存知の範囲で構いませんので、以下の質問にお答え頂けたらと存じます。

一般にダイヤモンドが透明で、黒鉛が黒いのはなぜですか？

黒鉛が黒いのは自由電子( $\pi$ 電子)が光を吸収するからなのでしょうか？

そうだとすると、他の  $\pi$  電子リッチな物質(カロテン等)が色つきなのに、黒鉛で黒になるのはどうしてでしょうか？

また、ダイヤモンドが無色透明なのは、すべての炭素の結合に電子が使われ( $sp^3$ )、動ける電子がないことと関係があるのでしょうか？ 中高生にも納得できるような説明はできないか・・・と思っています。

Date: Thu, 23 Oct 2003 20:38:56 +0900

A1: T 様、佐藤勝昭です。

身近な科学知識の普及にご努力されている由、敬服します。

「ダイヤモンドが透明で、黒鉛が黒いのはなぜですか？」というご質問ですが、ダイヤモンドと黒鉛は結晶構造が全く違います。ダイヤモンドは、シリコンとおなじ共有結合結晶です。許される電子のエネルギーはバンドという幅のある領域(席)に広がり、結合に使われる電子が席を占有しているバンド(価電子帯)と、席はあるが(結合に使われてしまったので)電子の占有していないバンド(伝導帯)にわかれます。価電子帯と伝導帯の間には席がなく電子が占有できない「バンドギャップ」状態があります。光のエネルギーがバンドギャップよりも大きくなると吸収がおきます。同じダイヤモンド構造の物質であるシリコンではバンドギャップが 1.1eV なので、それ以上の光子エネルギーの光は吸収します。従って 1.1eV 以上のエネルギー(1127nm より短い波長)の光(従って、可視光や紫外光)は透過しないので黒く見えます。一方、ダイヤモンドが無色透明なのは、バンドギャップが 6eV 付近にあって光の吸収がおきるのが 5.2eV 以上の光子エネルギー(波長 238nm 以下の紫外光)の光に対してなので、可視光が全部透過するのが理由です。

黒鉛は、蜂の巣状に共有結合した炭素の層が分子間力で緩く結びついた構造です。層の中は金属的な伝導性を持ちますが、層間は半導体的です。層内では電子のエネルギーバンドの席の一部しか占有しないので、赤外、可視、紫外にかけて連続的に吸収が起きて黒いのです。自由電子吸収によって黒いものではありません。

これを中高生にわかるように説明するのはむずかしいです。バンドギャップと色の関係は光のエネルギーと波長、人間の目の見え方などいろいろなことを理解して始めてわかることです。

Date: Fri, 24 Oct 2003 12:44:48 +0900

Q2: 佐藤 勝昭 先生

お忙しい中、ご丁寧に回答くださり、ありがとうございます。

しかし・・・難しいです！

ダイヤモンドを科学の話題として取り上げるとすれば、誰もがあのクリスタルな輝きの理由を知りたいに決まっていると思うのですが、調べてもどこにも出ていませんでした・・・やっぱり難しかったんだ！と思いました。

価電子帯、伝導帯、バンドギャップという言葉は以前に出てきた記憶があります。そのときもよくわからないなーと感じていました。『色』や『光』は身近で親しみやすく、興味を引く現象ですが、説明するのはとても難しいですね。・・・というより、日常何気なくやり過ごしている、どうってこともない現象を素朴な疑問の眼で見ると、分からないことだらけで困ってしまいます。

先生のページや著書を参考にさせて頂き、(なんとなくでも)理解したいと考えています。ありがとうございました。また質問させていただくかもしれませんが・・・その節はよろしく願いいたします。

---

Date: Sat, 25 Oct 2003 00:16:59 +0900

A2: T 様、佐藤勝昭です。

難しい説明でごめんなさい。化学出身の方であれば、HOMO(highest occupied molecular orbital)と LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)という言い方はおわかり頂きやすいでしょう。価電子帯はLUMO、伝導帯はHOMOに相当します。HOMO-LUMO のエネルギー差は共有結合の強さを表していますよね。ダイヤモンドは、強い共有結合で結びついているので、HOMO-LUMO のエネルギー差が大きいのです。電子が HOMO から LUMO に移るには、その大きなエネルギー差に相当する光子(これは紫外光)を吸収する必要があります。逆に言えば、それより低いエネルギーの光(長い波長の光)に対しては光吸収が起きないのです。それで、無色透明なのです。

なお、ダイヤモンドの「クリスタルの輝き」の原因は、屈折率が 2.4 近くあるため(ちなみにガラスは 1.5 程度)、カットの仕方次第で全反射を起こしやすいことが原因です。屈折率が高い理由は、強い吸収をもたらす光学遷移が紫外領域に存在することと関係していますが、これも量子力学を学ばないと、本当の説明にはなりません。

大学で物理の学生に、光物性を教えていますが、3年生でも十分理解できないようで、いかに分かりやすくして興味をもってもらうかが、教員の腕の見せ所です。物性工学概論のシラバスをご覧いただければ、その工夫の一端は理解頂けると存じます。従って、中高生に正確に説明することは不可能です。中高生に分かるようだと、大学で教える意味がありません。

もちろんし、やさしく教える工夫を放棄してはいけないと思います。ある程度アナロジーで教えておき、(変にわかった気にするのでなく)これ以上のことは、「大学で勉強しましょう」として、向学心を刺激しては如何でしょうか。

---

Date: Thu, 6 Nov 2003 16:07:15 +0900

Q3:佐藤勝昭 先生

先日は、より詳しくご解説くださりありがとうございました。

自分なりになんとなく分かった気しております。複雑なことはともかく、ダイヤ(透明輝きあり)と黒鉛(黒い)の違いは、「結晶の中に束縛されていない電子があるかないか」で生じていると考えてよいのでしょうか？色がつくということは可視光内のエネルギーで電子が動くかどうかということですよ？

作成しているコラムは、中高生程度の内容といっても、実際の読者は化学に全く興味のない消費者(例えば化学は得体の知れない怖いものときえ思っている中高年の主婦等)を想定しているので、「これ以上は大学で」ということはできず、その場限りで納得させ、完結しなければならないのです。

したがって、色が見える仕組み、物質中の電子が光の吸収とどう係るか等、難しすぎるとは思いますが、「ダイヤと黒鉛のもとが同じだなんて！」はテーマとしては興味を引き面白いと思うし(時間的な余裕もないので)困っております。

また、前回の回答で、『ダイヤモンドのクリスタルの輝きの原因は、屈折率が 2.4 近くあるため(ちなみにガラスは 1.5 程度)、カットの仕方次第で全反射を起こしやすいことが原因です。屈折率が高い理由は、強い吸収が紫外領域に存在することと関係しています』ということですが、外から入ってきた光がダイヤの中で強く折れ曲がってしまうのと、紫外領域の吸収とどのように関係しているのでしょうか？

---

Date: Thu, 6 Nov 2003 18:08:09 +0900

A3:T 様、佐藤勝昭です。

束縛されない電子があるかどうかだけでは可視吸収の程度は決められません。シリコンもガリウム砒素も黒い物質ですが、これは、結合に関与して束縛されている電子が可視光というエネルギーの小さな光でも吸収すれば自由になることができるからです。ダイヤモンドでは、束縛が強いので、自由になるのにはかなりエネルギーの大きな光、つまり、紫外線を吸収しなければならない、逆に言えば、ダイヤモンドでは、可視光線のエネルギーでは、束縛電子を自由にするのにエネルギーが足りないので、可視光は吸収しないと考えられます。

一方、グラファイトは結合に関与している電子が可視光を吸って簡単に束縛を解かれるので、可視光線を吸収して黒いのです。もちろん自由電子もいるのですが、これによる光吸収はせいぜい赤外線なので可視光吸収に寄与することはないでしょう。

「外から入ってきた光がダイヤの中で強く折れ曲がってしまうのと、紫外領域の吸収 とどのように関係しているのでしょうか？」というご質問ですが、確かに説明不足でしたね。「屈折率」とは光の曲げられやすさと言うより、光が物質中

でどれくらい速度が遅くなるかの尺度といった方がよいでしょう。

真空での光速 $c$ を物質中での光速 $c'$ で割ったものが屈折率で、スピードが遅くなる結果、斜めに入射するときに屈折するのです。

なぜ物質中で光速が遅くなるかという、物質中では光は、振動する電子分極(電磁波の高周波電界によって物質中の束縛電子が高周波で左右に移動させられることによって生じるプラスとマイナスの電荷の偏り)を引きずりながら進むからなのです。量子力学を使って調べると、紫外線領域での吸収が強い物質ほど電子分極が大きくなります。ダイヤモンドとガラスでは、光が引きずって進む電子分極の大きさが違って、ダイヤモンドの方が大きな電子分極を引きずるので光速が遅くなり、屈折率が高く、全反射が起きやすくなるのです。ガラスとダイヤモンドはどちらも可視透明ですが、紫外線の吸収の強度がダイヤモンドの方が大きいので、ダイヤモンドはガラスより屈折率が大きいのです。

---

## 623. ダイヤモンドとグラファイトの物性の違い

Date: Thu, 04 Aug 2005 14:54:14 +0900

Q: 佐藤 勝昭 先生

はじめまして。

個人事業主としてシステム開発に従事している A と申します。(Web 掲載においては匿名でお願いします。)

個人的な興味から物理化学の基礎を勉強しています。ダイヤモンドと黒鉛の性質の違いについて、個人で学習している上で理解できない点があり、質問させて頂きたいと思います。

1. 電気伝導性の違い: ダイヤモンドは絶縁体であるが、黒鉛は電気をよく伝える。
2. 熱伝導性の違い: ダイヤモンドは熱をよく伝えるが、黒鉛は熱を伝えにくい。

電気伝導性の違いについて、金属結晶の理論と同様に捉えて良いのでしょうか? すなわち、黒鉛には $\pi$ 結合中に自由電子が存在するため、電気を良く伝える。熱伝導性の違いについては、まったく理解できていません。

また、このあたりの適切な文献等があればご教授頂きたいと思います。

大変申し訳ありませんが、よろしくお願いします。

-----  
Date: Thu, 4 Aug 2005 17:58:08 +0900

A: A 様、佐藤勝昭です。

1. 電気伝導度の違い

ダイヤモンドは、シリコンと同じく四面体配位の結晶構造をもち、電子軌道は  $sp^3$  混成軌道となり、電子で占有された価電子帯と空の伝導帯の間にバンドギャップ(約 6eV)をもつ絶縁性の電子構造となっています。

一方、グラファイト構造では、蜂の巣状の網目構造が層状に並ぶ構造をもち、層内は $\pi$ 電子系による共有結合によってできたバンドを電子が部分的に占有するため、金属的な伝導を示すのですが、層間はファンデアワールス力で弱く結合しているため、電子はホッピングによる絶縁体的伝導を示すとされています。

2. 熱伝導率の違い

熱伝導率には、自由電子によるものと格子振動によるものがあります。

ダイヤモンドの高い熱伝導率は、格子振動を介したもので、ウムクラップ乱が少ないことが関与しております。

一方、グラファイトの熱伝導率は極めて異方的で、層内はダイヤモンドの半分くらいの熱伝導率を示しますが、層間はアルミナより小さい熱伝導しか示しません。グラファイトの熱伝導率も、格子振動によるものと考えられています。

-----  
Date: Fri, 05 Aug 2005 21:58:18 +0900

AA: 佐藤 勝昭 先生

返信ありがとうございます。A です。キーワードを迫りつつ学習を続けていきたいと思っています。ダイヤモンドと黒鉛の性質を知るだけでも初学者には難しいものだと感じています。

---

## 1131. ダイヤモンドとグラファイトの熱伝導

Date: Wed, 10 Dec 2008 17:19:54 +0900

Q: 佐藤勝昭先生

初めてお便りいたします。

私は、熱ダイオード効果(熱流方向を逆転させると物体の熱伝導率が変化する現象)を研究しているN\*社のO\*(会社名、個人名を匿名でお願い致します)と申します。先生のこのサイトをいつも拝見しながら、そのご苦勞に感服いたしています。いつまでも後進の私たちをご教授いただけることを心より期待致しております。

ところで、先生は以前、

「熱伝導率には、自由電子によるものと格子振動によるものがあり、ダイヤモンドの高い熱伝導率は、格子振動を介したものでウムクラップ過程が関与する一方、グラファイトの熱伝導率は極めて異方的で、層内はダイヤモンドの半分

くらの熱伝導率を示すが、層間はアルミナより小さい熱伝導しか示さず、格子振動による。」

と話されていましたが、ウムクラップ過程がどのように関与しているのでしょうか。

ダイヤモンドやナノカーボンチューブなどの熱伝導率が高いのは、その結晶性と結晶構造にありフォノン振動によることは理解していますが、ダイヤモンドの場合、結晶内のウムクラップ散乱が小さく、一方でグラファイトのような物質は、結晶層内での伝導電子やフォノンと結晶層間の中でウムクラップ散乱が大きくなると理解してよろしいでしょうか。

また、文献がございましたらお教え下さい。

ところで、基本的な質問ですが、グラファイトの結晶層間など結晶-結晶あるいは結晶-アモルファスとの界面での熱伝導は非常に大きい熱抵抗が生じることがありますが、これは量子力学あるいは物性物理学的にどのように理解すればよいのでしょうか。

ご多忙とは存じますが、何卒よろしくお願い致します。

---

Date: Sun, 14 Dec 2008 12:39:35 +0900

A: O様、佐藤勝昭です。

C. Kittel: Introduction to Solid State Physics の第5章によれば、通常のフォノンの衝突過程を考えただけでは、関与するフォノンの波数が保存されてしまい、熱抵抗が生じないということです。ウムクラップ(反転)過程を考えることによって、全波数の保存なしに衝突する過程が存在するというわけです。ウムクラップ過程があって初めて、例えば正の波数ベクトルを持つ2つのフォノンが衝突して、負の波数ベクトルを持つフォノンが生じるような過程が起き、熱抵抗が生じるのです。

波数が  $\mathbf{K}_1$  と  $\mathbf{K}_2$  の2つのフォノンが衝突して  $\mathbf{K}_3$  になったとし、 $\mathbf{K}_3$  が第1ブリュアン域の外に出てしまったとしましょう。ウムクラップ過程があれば、 $\mathbf{K}_3$  に適当な逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  を加えることによって、 $\mathbf{K}_3 + \mathbf{G}$  が第1ブリュアン域の中に来るようにすることができます。これによって熱抵抗が生じます。

しかし、これが起きるためには、衝突する2つのフォノンのエネルギーはデバイ温度を  $\theta$  として  $k\theta/2$  より高く、また  $\mathbf{K}_1$  も  $\mathbf{K}_2$  も  $\mathbf{G}/2$  より大きくなければなりません。もし2つのフォノンの波数がともに  $\mathbf{G}/2$  より小さかったら(従って、エネルギーが  $k\theta/2$  より小さければ)合成した波数は第1ブリュアン域の外に来ないのでウムクラップ過程は起きず、熱抵抗も生じないのです。

ダイヤモンドやグラファイトでは、デバイ温度が高く、ウムクラップ過程に関与するフォノンが少ないことが、熱抵抗が低いと解釈できます。デバイ温度はダイヤモンドが 2200K、グラファイトが 402K とされています。Kittel によれば、デバイ温度は、 $\theta = (\hbar v/k)(6\pi^2 N/V)^{1/3}$  で表されます。 $N/V$  は原子密度です。(密度はダイヤモンドが 3.515 g/cm<sup>3</sup>、グラファイトが 2.16 g/cm<sup>3</sup> です。)これだけでは、グラファイトの異方性の熱伝導は説明できませんね。おそらく層に垂直方向に進むフォノンに関しては、ウムクラップ過程における  $\mathbf{G}$  が見つけやすくフォノン散乱が起きやすいのでしょう。

ここまで述べた熱抵抗の起源は完全結晶のもつ性質ですが、結晶の不完全性によってもフォノン散乱があります。ご質問の「結晶-アモルファスとの界面」は、結晶の乱れによるものでしょう。関与するフォノンの波長と乱れのサイズが同程度だと熱抵抗が生じやすいでしょう。

フォノンによる「熱伝導の量子的起源」については、Peierls: Quantum Theory of Solids; Oxford University Press: London, 1955.をお読み下さい。

---

Date: Mon, 15 Dec 2008 00:22:32 +0900

AA: 佐藤勝昭先生、Oです。

先生、本当にありがとうございます。

今日は日曜日ですが、会社に来てしまいました。先生からのメールを拝見することができ、孤独な研究者としてうれしくてしかたがありません。

私は昔、液晶で有名な某社にお世話になっていたことがありますが、当時は大学で学んだ固体物理学など全く不要でしたが、30年近く経った今になってキッテル氏の名著を改めて紐解くことになろうとは思いませんでした。会社でたまたま“熱ダイオード現象”を見出したために、T大熱制御工学のN氏などに相談しておりましたが、企業としての相談は限定的になってしまい本質的な検討は社内での実験の積み重ねと文献調査しかないのが現実です。非常に孤独で、自分の能力の限界を日々感じている次第です。

特に熱現象は、古典物理学の範疇で説明できないことがまだまだ多く、特に固体における“熱ダイオード現象”については古典物理学の世界では存在を否定するしかなく、ようやく量子力学的な考察をすることでそのきっかけが得られてきたところです。

先生の啓蒙されているこうした近代物理学の基礎を、一日も早く高校や中学で教えていかなければ日本は世界から取り残されてしまうような気がしてなりません。そのためにも、このサイトがこうしたきっかけをつくり出すことを願って止みません。

貴重なご意見ありがとうございました。

---

## 938. 高配向性グラファイトの硬さ

---

Q: 佐藤先生

S社のIと申します。先生のHPを拝見し、質問をさせていただきます。早速で恐縮ですが、熱分解グラファイトの定性的な硬さについてご教示下さい。

小生の理解では、一般のグラファイトはすべり面があるので「柔らかい」ものです。これに対しガラス状カーボン、ミクロ的にはグラファイト構造を有していますが、構造が乱れた「ガラス状」となっているため非常に硬い材料です。また同じカーボンでも、ダイヤモンドやDLC(Diamond Like Carbon)は共有結合のため非常に硬い材料です。

さて最近、電池の電極材料などとして「高配位性熱分解グラファイト(HOPG)」なる材料に関する記事を良く目にします。これは「炭化水素ガスを熱分解して製造されるグラファイト」を指すようです。小生は、「グラファイト」という言葉のイメージからこの材料はかなり柔らかい材料であると推測しておりました。つまりすべり面を有する構造が高度に配位しているから滑りやすいはずと言う理解です。しかしながら、最近ある調査の中で「本材料は非常に硬く、加工が難しい」との記述を目にしました。(また公開されていない文献なので、出典はご容赦下さい。)

小生はHOPGを手にしたことがないのですが、まず上記の記述の信憑性を確認致したく、質問させていただく次第です。また、本当に硬いのであれば、グラファイト固有のすべり構造はどのように固定されているのでしょうか？  
以上、宜しくご教示下さい。

---

Date: 2007/04/10 12:47

A: 井上様、佐藤勝昭です。

高配向性グラファイト(HOPG)は、単結晶に近いので、X線モノクロメータ用の回折格子やSTMの標準試料として用いられるすぐれものです。グラファイトのc面内のネットワークは非常に強いので面内方向には硬いのですが、面間はファンデアワールス力で結合しているため、劈開性を持ち、マイカと同じようにはがすことができます。

グラッシーカーボンは、原子層の乱れのため、3次元の構造となり面間の結合が生じるため「硬い」のですが、HOPGは決して硬いとはいえないと思います。

あなたが、「最近ある調査の中で見いだされた」という硬いHOPGは、層間にアルカリ金属等をインターカレートすることによって滑りを抑え強度を強めたものではないかと推察いたします。

---

Date: 2007/04/10 15:15

AA: 佐藤先生

早速のご回答、誠に有り難うございました。取り急ぎお礼まで。以上

---

## 972. ダイヤモンド結晶の末端の価電子状態

---

Date: 2007/06/11 18:48

Q: 佐藤先生、はじめてメールさせていただきます。

私は、I\*\*高校で物理講師をしております、Y\*と申します。現在、高校1年では理科総合という科目があり、物理、化学、生物、地学の各分野を浅く広く学ぶことになっております。

その中で、化学の基礎を講義している際に、生徒から出た質問の回答に窮してしまい、いろいろ調べていたところ、佐藤先生のサイトに行き当たりまして、恥ずかしながら質問させて頂く次第です。理科を教える立場にある者として恥ずかしい限りですので、掲載の際には匿名でお願い致します。

【質問内容】

ダイヤモンドは、炭素原子が共有結合によって正四面体形の結晶構造を取ることですが、結晶の末端に位置する炭素原子の価電子のうち、共有されていない不対電子はどのような状態になっているのでしょうか？そのまま不対電子の状態になっているのでしょうか、それとも末端にある原子同士で共有するなどの状態になっているのでしょうか？  
以上、ご教示頂きたく、よろしくお願ひ致します。(学生から質問が出て然るべき内容であり、事前に調べて授業に臨

むべきであるところ、お恥ずかしい限りです。)

---

Date: 2007/06/11 19:24

A: Y 先生、佐藤勝昭です。

Good question ですね。知らなくても恥ずかしくはないですよ。一般に、結晶表面においては、結合が切れ、ダングリングボンド(未結合手)が生じますが、これは安定ではなく、表面再構成(surface reconstruction)を起こします。一般には、未結合手同士がダイマー(二量体)を作ります。

ダイヤモンド(111)面は水素原子のある雰囲気においては再配列をしない(1×1)の構造をとっていることが示されています。従って未結合手(dangling bond)は水素原子と結合し安定化されていますが、水素原子が存在しない場合は、表面は再配列を起こし複雑な構造をとるそうです。

(<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/diamond/japanese/D2.html> による。)

理論計算があり、<http://adsabs.harvard.edu/abs/1994PhRvB..50.2598J>、ダイマーのボンド長も計算されています。

---

Date: 2007/06/11 19:46

AA: 佐藤先生

早速に、且つご丁寧な返信を頂き、ありがとうございます。先生に紹介いただいたサイトは未だ覗いておりませんが、これから勉強したいと思います。先ずはお礼まで。

ありがとうございました。

---

連絡先：独立行政法人 科学技術振興機構(JST) 戦略的創造事業本部  
〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 三番町ビル

---

(2008 年 12 月 20 日受理)