

フラーレン C_{60} のグリュナイゼン定数

もし調和的な分子間力でできあがった結晶があると、それはどのような性質を持つだろうか、熱容量や内部エネルギーはデバイやアインシュタインの式で計算できるだろう。熱伝導度は無限大であろう。また、結晶を外圧で圧縮しても格子振動の振動数は変わらないであろう。本稿ではこの最後の点を考える。図1のように、両側から同じ軽さのバネで挟まれた質点があるとす。外枠の大きさをバネの自然な長さ（1本あたり L_0 とする）に相当する値におくと、質点は力を受けない。外枠を小さくしてバネを圧縮すると、質点は両方のバネから力を受けるが、ちょうど真中にいる限り、左右のバネの力が打ち消しあい、力を受けない、質点が中心からずれるとどのような力を受けるか。左のバネが $L - \Delta L$ 、右のバネが $L + \Delta L$ の長さであると、質点の受ける力 ΔF は

$$\begin{aligned}\Delta F &= -[(L + \Delta L) - (L - \Delta L)]k \\ &= -2k\Delta L\end{aligned}\quad (1)$$

である。ただし、 k は力定数である。この式からわかるように力はバネの長さに依存しない。質点の受ける力は平衡位置（中央）から距離に同じ比例係数をもって比例する。従って、質点は常に同じ各振動数

$$\omega = \sqrt{k/m}\quad (2)$$

で振動する。

このモデルを多数つなぐと1次元結晶ができる。

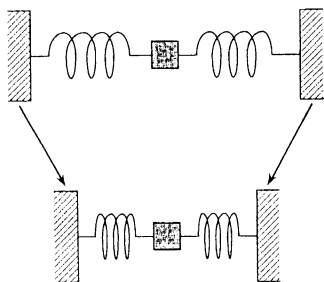


Fig.1 Compression of a harmonic oscillator

この場合にも、全体を圧縮してもしなくても各質点に作用する力は同じである。一次元鎖の振動は、波長に依存する振動数を持つが、各モードの振動数は圧縮の程度に依存しない。同じことが3次元結晶でもいえる。

圧縮しても振動数（プランク定数を掛ければエネルギーである）が変わらないのであれば、逆にエネルギーが変わっても体積は（一定圧力のもとで）変わらないと期待される。その関係はヘルムホルツエネルギー A を使って次のように導かれる。

$$\begin{aligned}A &= (b/2)(V - V_0)^2 + \hbar\omega/2 \\ &\quad + kT \ln(1 - \exp(-\hbar\omega/kT))\end{aligned}\quad (3)$$

ここで第一項は結晶の力学的な硬さに対応する項である。温度に依存する性質は第3項に入っている。ヘルムホルツエネルギーを温度一定のもとに体積で微分すれば圧力が導かれるので、それを外圧に等しいとおくことによって、結晶の体積が得られる。

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T &= b(V - V_0) + \\ \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dV} \left(\hbar\omega/2 + \frac{\hbar\omega \exp(-\hbar\omega/kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \right) &= b(V - V_0) + \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dV} U = 0\end{aligned}\quad (4)$$

ここで結晶のアインシュタインモデルを使い、またアインシュタイン振動数を体積の関数と考える。外圧をゼロとするのはゼロでも1気圧でも結晶にとって大差が無いからである。この式から得られる結論は、結晶の体積（の温度依存部分）は内部エネルギー（の温度依存部分 U ）に比例するということである。これを温度で微分すると、熱膨張係数は熱容量に比例することが導かれる。その比例係数の大切な部分は

$$\gamma = -(V/\omega)(d\omega/dV)\quad (5)$$

に含まれる。この数 γ （無名数である）をグリュ

ナイゼン定数（またはパラメーター）と呼ぶ。完全調和振動子では体積によって振動数が変化しないから $\gamma=0$ である。

熱力学的には、ヘルムホルツ・エネルギーから出発して γ を、熱膨張係数 α 、圧縮率 χ 、熱容量 C_V 、体積 V と関係付けることができる。

$$\gamma = \alpha V / \chi C_V \quad (6)$$

この式を用いるとバルクの性質の実験データから γ を計算することができる。

フラーレン C_{60} の熱容量は当研究室で測定し、化学熱学レポートにも報告した。モル体積については非常に正確な値が David らの中性子回折で得られている。また圧縮率は高圧下の中性子回折で直接的に決定されている。また加圧によるピストン変位からも決定され (Sundqvist *et al.* 1994) ている。また熱膨張係数は中性子回折による値とディラトメトリーによる値がある。以上で必要な量が揃ったので、式(6)に代入して γ を決定した。結果は図2のとおりである。低温では $\gamma \approx 3$ の一定値で 80K 付近にまでいたり、高温では約 1 の一定値をとる。80K 付近の異常な温度依存性はガラス転移によるものである。これより上の温度では熱膨張と熱容量に分子配向の寄与が加わる。

γ の定義式ですべての振動が同じ体積依存性を持つとしたが、モード毎に γ の値が異なるはずである。このことを取り入れると分子間振動に関する γ が図3のように得られる。この図でも明らかなように、80K 以下の温度で γ はほぼ 3 である。

多くの物質で $\gamma=1\sim 2$ である。従って C_{60} の値 $\gamma=3$ はかなり大きく、 C_{60} の分子間力が非調和的であることがわかる。これは次のように理解できる。 C_{60} は非常に堅い球殻とそれを包む比較的柔らかい表皮で出来ていると考える。表皮の部分はグラファイトの面間相互作用、球殻はグラファイト面内の化学結合におよそ等しい。しかもグラファイトと違って曲面であるから変形に対して強く抵抗するだろう。これは建物についての Buckminster Fuller のアイデアで、Fullerene の名のもとになっている。 γ の式(6)で圧縮率と膨張係数は単位体積に関する量であるから、それらに寄与しない球殻の占める体積

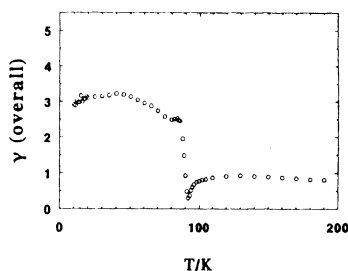


Fig.2 The overall Grüneisen parameter, γ (overall), for C_{60} as a function of temperature.

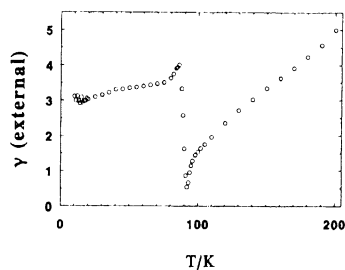


Fig.3 The intermolecular (external) Grüneisen parameter, γ (external).

の分だけ、これらの値は小さくなる。しかしその効果は分母分子で相殺される。体積と熱容量はともにモル量として式に現れるから、球殻の体積も γ を増加させることに寄与する。しかし分母にある熱容量に対しては、分子内モードの振動数が高いため、低温ではほとんど寄与しない。つまり球殻の部分の体積だけが余分に式(6)の分子を大きくすることに寄与する。これがグリュナイゼン・パラメーターの大きい値に対する解釈である。式(5)によって同じことをあらわすと次のようになる。非圧縮性の球殻があるために、圧縮に際して表皮の部分に変位がしわ寄せされ、全体としては小さい体積変位で調和近似が破綻する。それで非調和性すなわちグリュナイゼンパラメーターが大きいのである。なお振動スペクトルの圧力依存性から分子内の γ が決定され、0.05 程度の小さい値が得られている。

(松尾隆祐)

参考文献

M. A. White, W. I. F. David, T. Matsuo and C. Meingast, *Solid State Commun.*, **94**, 481-484(1995).