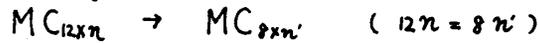


グラファイト層間化合物の圧力によるステージング相転移

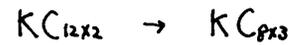
東北大理. 三谷尚 岡部豊

§1 はじめに

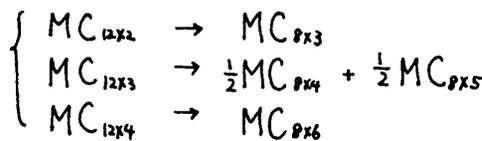
昨年、Clarke, Wada, Solinにより、アルカリ金属GICにおいて、系のインターカラントが一定のもとで、圧力によりStage数が増大する相転移が報告された。すなわち



具体的には KC_{24} に対し¹⁾



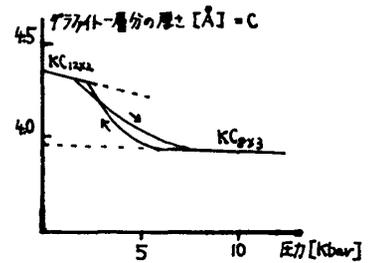
$M = Rb, Cs$ に対し²⁾



と報告されている。

この相転移は、くり返し可能で、ヒステリシスを持っている。 KC_{24} については、両相の圧縮率が測定されていて、 $P-V$ 曲線で転移のようすがかける。なぜこのようなヒステリシスがおこるかは、現在よくわかっていない。今回は、このヒステリシス・ループ近傍で、理想的な一次相転移がおきるとして、理論的説明を試みる。³⁾

なお、この転移は、domainの存在があれば可能であることが指摘されている¹⁾。



§2 内部エネルギーの評価

1) 方針

この相転移の説明のため、理論的に両相の自由エネルギーを評価することが必要である。問題にしている系で、インターカラントに関係したエントロピーは0と考えられ、自由エネルギーは、内部エネルギーに等しい。内部エネルギーには、次のものが考えられる。

E_{ele} : インターカラントの電離による静電エネルギー + バンドエネルギー

E_{LJ} : 層間のレナード=ジョーンズ型相互作用によるエネルギー

E_{st} : インターカラントによる、グラファイト層に生じている、ひずみのエネルギー

内部エネルギーは、これらの和で

$$E_{total}(V) = E_{ele} + E_{LJ} + E_{st}$$

但し、 h は、圧力で変化するc軸方向長さ、その0-圧力での値の比 $h = C/C(0)$

2) $E_{el.}$ の計算

実際の系で、この計算はむずかしいため、インターカレント層は厚さのない板とし、グラファイト層は連続媒体としたモデルで、Safran, Hamann⁴⁾に従って計算する。

エネルギーの表式は

$$E_{el.} = \frac{1}{2} \int (V_e(z) - V_i(z)) (n_e(z) - n_i(z)) dz + \int \epsilon_i \{ n_e(z) \} n_e(z) dz$$

ここで、添字 e は電子、 i はインターカレントイオン。

charge 分布は $\delta E_{el.} / \delta n_e(z) = 0$ 、およびポアソン方程式で決定される。グラファイト媒体の中で、インターカレント層に接する部分の charge に比べ、真中の charge が十分に小さいという近似で、次の解析的表式が得られる。しかし、われわれの問題にする範囲で、後に示す E_{LJ} に比べれば、 ν 依存性は省略できる。

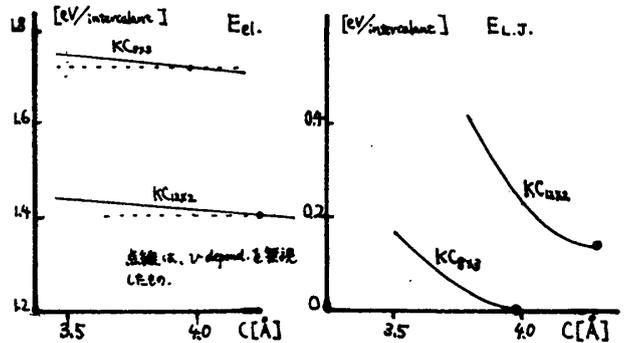
$$E_{el.} \approx 1.27 \bar{P} \left\{ 1 + 0.9636 (1 + 0.7 \bar{P}^{1/2} D(0) \nu)^2 \right\} \\ \approx 1.27 \bar{P} \left\{ 1 + 0.9636 (1 + 0.7 \bar{P}^{1/2} D(0)) \right\} \quad [eV/\text{intercalant}]$$

3) E_{LJ} の計算

E_{LJ} は、2) の電離による静電エネルギーとは別の、比較的短距離相関のレナード=ジョーンズ型相互作用によるエネルギーである。われわれは、隣接するグラファイト層間と、インターカレントとグラファイト層の相互作用を考えた。

インターカレントを含まないグラファイト層間の相互作用は、グラファイトの圧縮率の実験から得られる。インターカレントとグラファイト層の相互作用は、Steel⁵⁾による、希ガスとグラファイトの相互作用の計算結果から、extrapolate して求める。これはあらい求め方であるが、あとからわかるように、結果にはあまり影響しない。インターカレントを含むグラファイト層間では、層間距離の増大によるエネルギー増を考慮する必要がある。1 インターカレントあたりのエネルギー増は、 $MC_{12 \times 2}$ と $MC_{8 \times 2}$ では異なる。ただし、圧縮によるエネルギー変化は、無視できるほど小さい。

- $E_{el.}$ と E_{LJ} の結果は、右図のようになる。

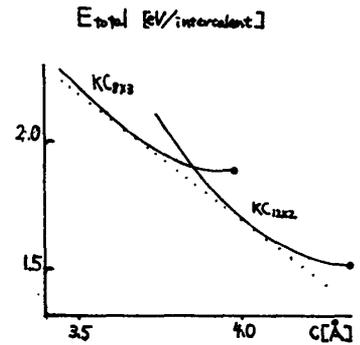


4) $E_{st.}$

インターカレントが、グラファイト層にはいると、グラファイト層にはひずみが生ずる。これも、Safran, Hamann⁶⁾による議論があるが、彼らも指摘するとおり、このエネルギーは十分にインターカレートされた結晶では小さいと考えられる。

§3 結果

これらのエネルギーを加える。KC₂₄の場合右図のようになり、相転移がおこると考えられる。共通接線から、転移圧は、15.2 kbarとなる。実験は、単結晶の場合、2~12 kbarで転移が徐々におこるので、ほぼ満足できると思われる。



さらに M = K, Rb, Cs について、§1で示した MC₂₄, MC₃₆, MC₄₈ の転移を調べ、転移圧を求めると、右下図のようになる。同時に実験値も示してある。計算は、K, Rb, Cs の順で転移圧は低くなり、また high-stage ほど転移圧は高くなる。実験ははつきりしないが、K→Rb→Cs の変化に対して、転移圧の上限は計算の傾向に似ている。

		MC ₂₄	MC ₃₆	MC ₄₈
K	theory	15.2	18.0	18.5
	exp.	2~12	/	/
Rb	theory	13.5	15.3	16.0
	exp.	25~8.1	3~5.5	3~5
Cs	theory	11.7	13.2	14.0
	exp.	5~7.5	2/3~5/6	3~5

§4 議論

エネルギー対 C 軸長さのグラフに基いて言えば、相転移がおこること、すなわち両相のグラフが交わるためには、

- ① 高压相の方が、同圧において、体積が小さいこと
- ② 高压相の方が、0-圧でのエネルギーが大きいこと。

があげられ、また 有利になる条件として

- ③ 体積減少に対するエネルギーの上がりぐあいは、低圧相が高压相と同程度がそれ以上。

があげられる。

①は GIC の構造上、当然である。②、③が、われわれの計算に、関係している。

②が成り立つのは、主に E_{ele} による。低圧相から高压相に移るとき、面密度の増大は、エネルギーを上げる方向に働くが、インターカレント層間の増大は、エネルギーを下げる方向に働く。前者は面密度の 5 乗で効くのにに対し、後者は層間距離に対し、ほぼ 5 乗で効くことに原因がある。

③を、われわれの計算は満足している。しかし、KC_{2x1}, KC_{2x2}, KC_{2x3} に対し、圧縮率に関する実験があるが、KC_{2x2} はわれわれの計算よりやわらかい。圧縮率の実験結果を解析すると、KC_{2x1}, KC_{2x3} においてのインターカレントを含むグラファイト層間は、グラファイト層間よりもかたいが、KC_{2x2} の場合はグラファイト層間よりもやわらかくなっている。この点については、MC_{2x2} の incommensurate 構造が重要であると考えられる。しかし、ある程度の圧力以上では構造が変化し、圧縮率は MC_{2x2} と同程度になっているのではないかと、

推測される。

実験への要望としては、まず K, Rb, Cs の、各種のステージ数の試料の圧縮率の精密な測定が望まれる。また package thickness だけでなく、各グラファイトの層間距離の圧力変化の測定も期待される。また、sharpな相転移は起こらないのか、ということも、明確な実験で結論して頂きたい。

われわれの課題としては、ヒステリシスの機構を説明すること、エネルギーの評価を Thomas-Fermi 近似ではなく、より現実的なものを用いて評価すること、実験と一致のよくない MC_{125K} の圧縮率の説明すること、等があげられる。

Ref.

- | | |
|---------------------------|---|
| 1) Clarke, Wade and Solin | Phys. Rev. Lett. <u>44</u> (1980) 1616 |
| 2) Wade, Clarke and Solin | Phys. Rev. <u>B 24</u> (1981) 1065 |
| 3) Damas and Hérold | C.R. Acad. Sci. <u>268</u> (1969) 373 |
| 4) Saitran and Hamann | Phys. Rev. <u>B 22</u> (1980) 606 |
| 5) Steel | Scot. Sci. <u>36</u> (1973) 317 |
| 6) Saitran and Hamann | Phys. Rev. Lett. <u>42</u> (1979) 1410 |
| 7) Wada, Clarke and Solin | Solid. State. Com. <u>35</u> (1980) 675 |