

# 黒鉛層間化合物における構造相転移

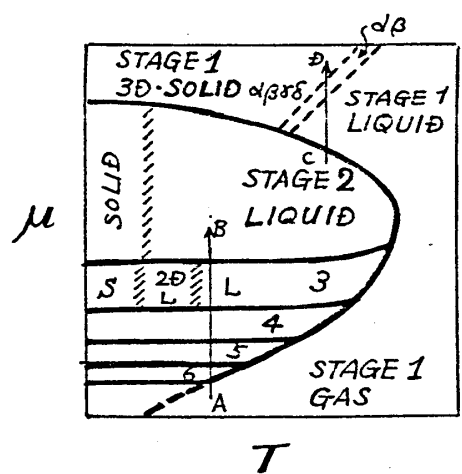
筑波大学物質工学系<sup>A</sup>, 東北大学金研<sup>B</sup>, 大阪大学基礎工学部<sup>C</sup>, 高エネ研<sup>D</sup>,  
 寿栄松宏仁<sup>A</sup>, 宇野泰宏<sup>A</sup>, 西谷龍介<sup>B</sup>, 藤井保彦<sup>C</sup>, 松下正<sup>D</sup>.

黒鉛層間化合物(GIC)は黒鉛層(G)とインターカレント(I)層の積層からなる複合した系であり, I層層間, I層内I原子間, およびI原子-G原子間などの種々の相互作用が働く系である。このため更に多くの秩序相と相転移が実現される。才1図はステージ構造— $n$ 枚のG層とI層の規則正しい繰返しからなる超格子構造—の相図を表わしたものである。ステージ構造はI層間の長距離相互作用によって生じると考えられるが, ステージ数 $n$ はインターカレントの化学ポテンシャル $\mu$ の増加により小さく(高濃度)になる。(才1図A→B) 一方, I層内のI原子秩序はI原子間およびI原子と基核G層との相互作用により生じる。アルカリ金属-GICの場合, アルカリ金属は高温で2次元液体, 低温でcommensurate(ステージ1)またはincommensurate(ステージ2)格子をもつ。以下にK-GICについて, ステージ相転移(才1図A→B)および面内液体-固体転移(C→D)について報告する。

ステージ相転移 X線回折による相転移のその場観察を行い, 詳細なステージ相図を完成した。おなめろ, ガラスアンパル中に黒鉛および金属カリウム(K)を封入し, 黒鉛の温度 $T_G$ と一定にしKの温度 $T_K$ を調節し蒸気圧 $P_K$ を制御し相転移を行わせる。この間, アンパルを通じてX線回折を行うものである。結果を才2図に示すが, 以下の特徴が認められた。<sup>1)</sup>

- (1) ステージ構造は $P_K$ の変化にたいし安定である領域をもつ。I層間長距離力の存在を示している。(2) 不純なステージ相は存在しない。ただし, ステージ転移中は二相共存状態が観測される。(3) ステージ転移は5~6℃のヒステリシスをもつて可逆である。等である。

この相図で, 一つのステージの安定な $P_K$ 領域(または化学ポテンシャルの中 $\Delta\mu_K$ )はそのステージの安定度, おなめろI層間相互作用の大きさを与える。実験から求められた $\Delta\mu$ のステージ依存性は, Safranらの荷電I層間の静電斥力を考慮した理論計算とconsistentであり, 長距離力が静電力によって示していることを示している。また $n \rightarrow n \pm 1$ ステージ相転移中には,  $n$ および $n-1$ (または $n+1$ )が観測されず, しかもその線中の拡がりも認められず, 大量のI原子の拡散を伴うにもかかわらず, 乱れの認められぬことは,



才1図. アルカリ金属GICにおけるステージ(実線)および面内構造(点線)状態図.

相境界が狭いこと、また相境界を越えてI原子の拡散が速いことを示しており、この相転移の最大の特徴と考えられる。

液体-固体相転移 ステージ1 K-GICは他のステージに比べその面内構造が最も簡単であり、 $2 \times 2$ 構造をもつ。しかし高温ではG層間で液体となる。第1図C→Dに沿って $\mu_k(P_k)$ を増加させると、ステージ2(液体)→ステージ1(液体)→ステージ1(固体)に相転移する。この間の様子を示したものが第3図である。

高エネルギー放射線白色X線を用い、 $q_a$ 方向の散乱スペクトルを $P_k$ を変えながら測定したものである。 $P_k$ が低いと、液体特有の散漫散乱ピークが観測されるが、 $P_k$ の増加とともにピーク位置 $q_0$ は増加し、ステージ2→1転移とともに急激に増加する。これは、ステージ構造変化によって面内I原子密度が変化すると同時に、同一ステージ内でも密度変化があることを示している。さらに、ステージ1においても液体の散漫散乱が観測され、 $P_k$ が十分に大きくなった初め、固相が出現する。これは

Bragg Peakの出現として観測される。この液体-固体転移は以下のような著しい特徴をもっている。(1)凝固点で、 $q_0$ に不連続な変化が認められる。(2)固体ブラッグピーク強度の $P_k$ 依存性には、凝固点近傍でヒステリシスが認められる。(3)液体ピークの線巾は凝固点に向って尖鋭化し、層内相腐の成長が観測される。(4)液体状態にかいて、K層のスタッキングに相腐が認められ、凝固点に向って成長する。しかし凝固点では相間距離は不連続変化をみる。

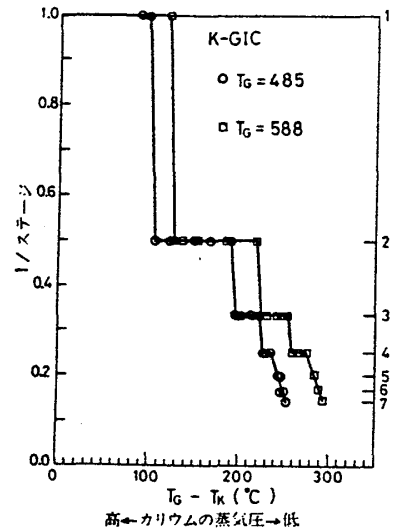
これらの特徴から、この液体-固体相転移は弱1次相転移であることが判明した。格子-ガス系の相転移の問題として<sup>3)</sup>

また、2次元融解の問題として興味深い。

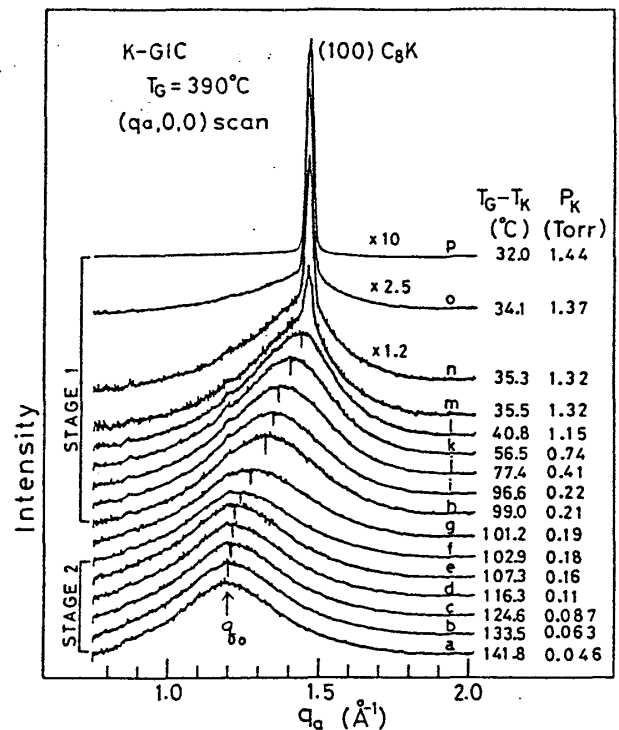
1) Nishitani, Uno, Suematsu: Phys. Rev. B27(1983) 6573

2) Nishitani, Uno, Suematsu, Fujii, Matsushita, To be published. 1983.

3) Lee, Aoki, Kamimura, J. Phys. Soc. Japan 49 (1980), 870.



第2図 カリウム-黒鉛層間化合物のステージ相図(西谷らによる)。黒鉛の温度 $T_g$ を一定にし、カリウムの温度 $T_k$ を上昇させたときのステージ変化を示している。K蒸気圧は左の方が高いこと、およびステージ数はその逆数(すなわちカリウム濃度に相当する)でプロットされていることに注意。



第3図 K-GICにおける $[q_a, 0, 0]$ 回折図