

アルカリ金属・グラファイト層間化合物の圧力誘起構造相転移

東北大学工学部応用物理学科

宮崎 博司, 堀江 忠児, 倉本 義夫

§ 1. はじめに

グラファイト層間化合物(GIC's)は, 多様な構造相転移を示す事柄, 電気伝導度の大きな異方性と特異な温度依存性, また低次元性超伝導物質として近年特に注目されており, 理論と実験の両側面より勢力的な研究が進められている。GIC'sの特徴の一つに, 挿入物質層がグラファイトのC軸に沿って周期的に配列する「ステージング」現象がある。この周期的配列を特徴付ける量が「ステージ数 n 」であり, 相隣りあう挿入物質層の間の炭素層の数として定義される。例えば重アルカリ金属GIC'sの常温常圧での化学組成は, $n=1$ では MC_8 であるが, $n \geq 2$ では $MC_{12 \times n}$ のみ可能である。(M=K, Rb, Cs) 然しながら, 最近Clarke¹⁾達は, $n=2$ の $KC_{12 \times 2}$ が4~7 kbarの静水圧下で $n=3$ の $KC_{8 \times 3}$ へ相転移をおこす事を見出した。また, より高压にすると $n=4$ の $KC_{6 \times 4}$ へ転移するとの報告もある²⁾。この圧力誘起構造相転移の特徴は, ステージ数と層間物質の面内密度が同時に変化しなからず, 化合物全体としての組成は変化しないという点にある。

本研究では, 各種のアルカリ金属元素を挿入した場合について, まず挿入による自由エネルギーの変化を, アルカリ金属層の面内密度及び圧力の関数として求める。そして自由エネルギーの比較により, 最も安定な面内密度が圧力にどの様に依存するかを調べ, 圧力誘起構造相転移の機構を解明するのが目的である。

§ 2. モデル及び自由エネルギーの計算

ステージ数2以上のアルカリ金属GIC'sでは, アルカリ原子は最外殻のS電子を炭素層に移動させて $+e$ にイオン化している。また移動した電子は, アルカリ金属層を挟む2枚の炭素層に局在し, その π -バンドを占める。アルカリ原子のイオン化と, 移動電子の局在性が, 圧力誘起構造相転移により影響を受けないとして, $T=0K$ での層間物質挿入による系の自由エネルギーの変化を求める。ここで, アルカリイオンは面内で規則的な三角格子を構成していると仮定し, アルカリ金属の凝集力の計算に用いられたウグナー-サイツ近似を用いる。ウグナー-サイツセルは六角柱で, その中心に, $+e$ にイオン化したアルカリ原子が位置する。セル内の相互作用は荷電中性の為に弱いとして無視する。

このモデルによれば, エネルギーの変化は次の3項よりなる。(1)移動した電子が炭素層の π -バンドを占める事による運動エネルギー E_{KE} , (2)アルカリイオンからのクーロンエネルギー E_{ce} , (3)アルカリイオンの閉殻と, それに隣接する炭素原子の閉殻内の相互作用。

計算の結果³⁾ E_{KE} は、セルの半径 R の逆数に比例し、アルカリ金属層の面内密度を下げる方に作用するが、 E_{CE} は負で、逆に面内密度を高める傾向にある事が示された。また、(3)の肉殻向の相互作用は、アルカリイオンと隣接炭素層の間の距離 C を有限に保つ役割りを有する他に、アルカリイオンの三角格子を、炭素層の蜂の巣構造に整合させる傾向をもつ。

§3. 計算結果と議論

Li, K, Rb, Cs に対して、挿入によるエネルギー変化を $T=0K$ で求めた。Figs 1, 2 は、 Li と K -GIC に対して、実験値の C をとり、エネルギー変化をセルの半径 R の関数として示したものである。图中的 LiC_{6xn} 等とある組成は、アルカリイオン層と炭素層が整合している場合に相当し、実線は整合エネルギーをあらわす。

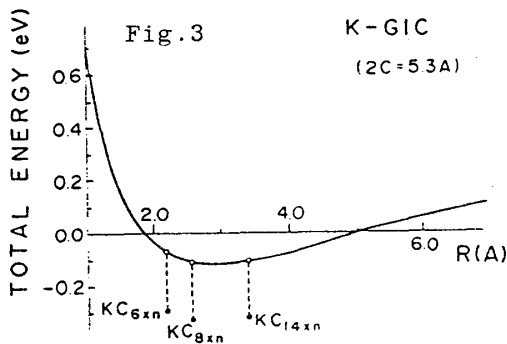
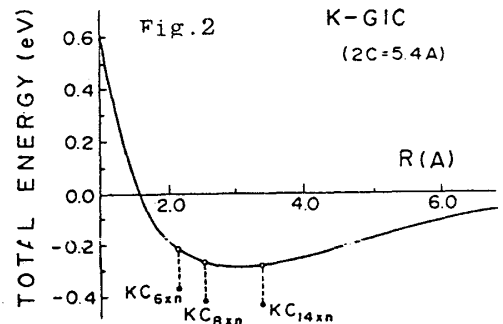
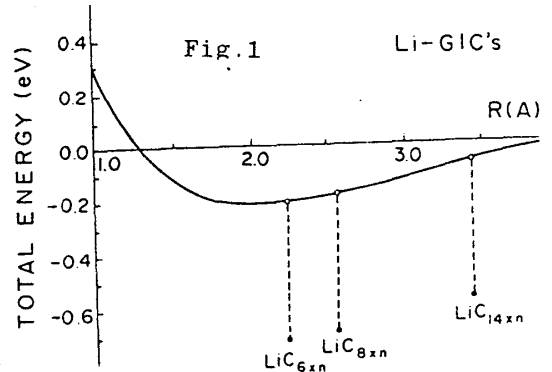
両図の比較からわかる様に、 Li -GIC では、

LiC_{6xn} が最も安定であるのに対して、 K -GIC では KC_{14xn} が最も安定である。この差異は、 K では Li に比較して肉殻向の反発が強く、 C が大きくなるために、 E_{CE} の果たす役割りが弱められる事に由来する。

K -GIC に対して圧力を作用させると、アルカリイオン層と隣接炭素層の間の距離が減少する。そのために E_{CE} の作用が強められて面内密度が高くなる事が予想される。

Fig. 3 は、4~7 kbar で実験で観測された C の値を用いた時の、エネルギーの R -依存性を示している。全体としてエネルギーは高くなるが、 KC_{2xn} の方が安定となる事がわかる。Figs 2, 3 の比較から、圧力誘起構造相転移の転移圧を評価すると、4 kbar となり、実験値とよく一致する値を得た。

今後の課題として、有限温度への拡張と、用いた近似の改良があげられる。



References:

- (1) R. Clarke, N. Wada and S.A. Solin: Phys. Rev. Lett. 44, 1616 ('80).
- (2) C.D. Fuerst, J.E. Fischer, J.D. Axe, J.B. Hastings and D.B. McWhan: Phys. Rev. Lett. 50, 357 ('83).
- (3) H. Miyazaki, Y. Kuramoto and C. Horie: submitted to Jour. Phys. Soc. Jpn.