

アルカリ金属・グラファイト三元層間化合物の積層相転移

堀江忠児, 宮岸博司, 渡辺剛
東北大学工学部応用物理学科

§ 1. はじめに

第1ステージのアルカリ金属・グラファイト層間化合物 MC_8 ($M=K, Rb, Cs$) においては、インターカラントは $(2 \times 2)R0^\circ$ の三角格子を形成する。M原子の占め得る安定位置には図1の $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ で表わされる4種類があることに対応して、c軸方向の原子の配列は、室温の KC_8 で $A \alpha A \beta A \gamma A \delta A \dots$ のような積層構造となる。¹⁾ A は炭素原子層を表わす。一方 RbC_8 では、インターカラントの積層秩序は 290 K で KC_8 の場合と同じく $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の4層周期であるが、721 K では α, β の2層周期となり、さらに 747 K 以上では無秩序配置(液体状)となる。²⁾ また CsC_8 では常温で α, β, γ の3層周期構造であり、約 780 K で無秩序配置に転移する。³⁾ このように積層秩序とその相転移は、インターカラントの種類によって必ずしも同じではない。しかしこのことと原子間相互作用との関係は未だ明らかにされていない。

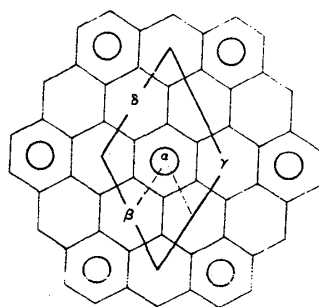


図1

一方 $KCsC_{16}$ ⁴⁾ は $CKCCsCKCCs \dots$ なる積層構造をもつ第1ステージ層間化合物であり、インターカラントの面内構造は $(2 \times 2)R0^\circ$ であるので、二元の場合の KC_8 及び CsC_8 と比較して積層秩序及びその相転移がどのようになっているかをみることは興味ある問題である。本研究の目的は、インターカラントの積層相転移と原子間相互作用との関係を明らかにすることである。ここでは、二元及び三元層間化合物について、格子気体モデルに基づいて検討した結果を報告する。

§ 2. モデル

インターカラント層のみに着目する。c軸方向の積層周期構造と、面内に $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の4種類の不等価格子点があることに対応して、インターカラントの占め得る格子点を4つの副格子に分ける。Leeら⁵⁾に従って平均場近似をとり、各副格子をインターカラントが占める確率を秩序変数として用いる。インターカラント原子間の相互作用エネルギーを表わすパラメータとして、図2のように $J_0, J_0', J_0'', J_1, J_1', J_2, J_3$ の合計7個を導入する。パラメータの値を選ぶとき、c軸方向に d だけ離れたインターカラント間に働く静電的ポテンシャルが、いわゆる電荷移動のため複雑な遮蔽効果を受け、 $d^{-\alpha}$ ($\alpha \approx 4$) に比例して減少していることをも考慮する。

積層の周期配列としては、2層周期 α, β , 3層周期 α, β, γ , 4層周期 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ のみを考える。各周期配列毎に4つの副格子の選び方に幾つかのパターンがあるから、これら全て

の積層周期構造のうちで最小の自由エネルギーを与えるものを、各温度毎に変分法により求める。

§ 3. 二元層間化合物

相互作用パラメータに対して物理的に考え得る範囲内で種々の値を選ぶ。これに対応したインターカラントの積層秩序は温度の増加に伴って種々の秩序-秩序、或いは秩序-無秩序転移を行うことが示される。図3にその一例を示す。例えば $4 \rightarrow 2 \rightarrow M$ は4層周期から2層周期へ転移した後、無秩序配置へ転移するタイプとなるパラメータ領域を表わす。従って KC_8 の場合は $4 \rightarrow M$ 、 RbC_8 は $4 \rightarrow 2 \rightarrow M$ 、 CsC_8 は $3 \rightarrow M$ の領域に入っていると考えられる。

§ 4. 三元層間化合物

$KCsC_{16}$ においては、Kと C_s 間の相互作用パラメータ J_1 、 J_1' 、 J_3 を新たに付け加える必要がある。K-K及び C_s-C_s 間のパラメータは二元化合物の場合実測と対応するように入力値を用いる。

Yorkら⁴⁾の試料作成法は反応式 $CsC_{24} + 2K \rightarrow KCsC_{16} + KC_8$ に従うものと考えられる。この場合余程の低温でない限り結晶が一樣に K_2CsC_{24} となる可能性がないことが示される。また、 $KCsC_{16}$ の積層相転移は $4 \rightarrow M$ か $4 \rightarrow 2 \rightarrow M$ となるが、何れであるかは $J_2(K-K)$ 、 $J_2(C_s-C_s)$ 及び $J_1'(K-C_s)$ の値に頼ることが明らかにされた。

§ 5. 結び

得られた結果のうち重要なものの一つは、 CsC_8 の場合のように3層周期構造が現われるためには J_3 が負号をもつことを必要とすることである。これはクーロン・ポテンシャルの遮蔽効果に π 電子と s 電子がそれぞれどのような働きをしているかにも関係している。その詳細については別の機会に申さる。

Yorkらの作成した試料は、 $KCsC_{16}$ と KC_8 の領域から成ると考えられるが、何らかの方法で K_2CsC_{24} が得られれば、本研究の結果と比較することにより、原子間相互作用に関するより多くの情報を得ることが可能と思われる。

References

- 1) B. Carton and A. Herold, Bull. Soc. Chim. France 1337 (1972).
- 2) W. D. Ellenson, D. Semmingsen, D. Guerard, D. G. Onn and J. E. Fischer, Mat. Sci. Eng. 31, 137 (1977).
- 3) N. Caswell, Phys. Rev. B22, 6308 (1980).
- 4) B. R. York, S. K. Hark, and S. A. Solin, Phys. Rev. Lett. 50, 1470 (1983).
- 5) C. R. Lee, H. Aoki and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jpn. 49, 870 (1980).

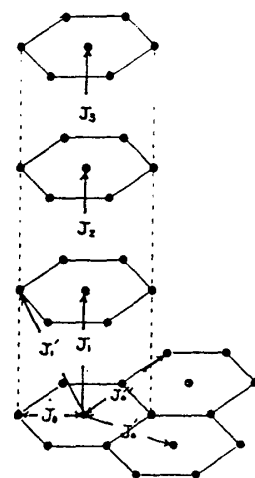


図2

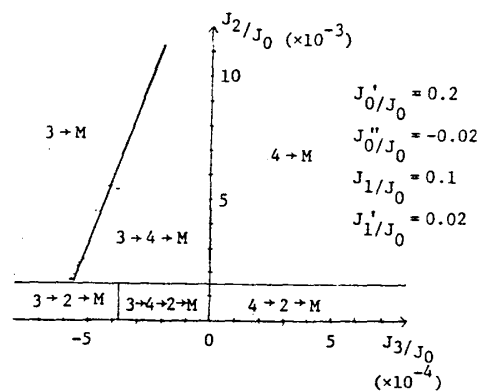


図3