

第4回山田コンファレンス「層状物質の物理と化学」印象記

京大・理 小林 本 忠^{*)}

去る9月8日から3日間、仙台市民会館において、第4回山田コンファレンスが「層状物質の物理と化学」と銘うって、内外から200名余りを集めて開かれた。特有の低次元結晶構造に起因する電子構造や格子構造などの物性面と触媒・電池などの工業面の両面から最近とみに脚光をあびている分野であり、今年度になってから同様の会議が数えてこれで3回目だそうである。会議はまず7日夜のパーティーで密かに幕開けをし、8日の赤松組織委員長(分子研)の「多くの議論を。」という開会の辞で正式に始った。午前は3つの plenary lectures・F.J. Disalvo (Bell Labs.) は Crystalline defects が CDW 転移温度を下げ、また高分解能X線の結果から 2H-TaSe_2 では 95 K と 112 K の間で面内に2つの IC (incommensurate) 相と1つの C (commensurate) 相が共存していることを述べ、また E. Stumpp (Tech. Univ. Clausthal) は化学の立場から、塩化物、無水硝酸塩などのアクセプター型のグラファイト層間化合物(以下 GIC)の概観と製法を話した。 SOCl_2 , CCl_4 などの溶媒中で、U.V. radiation によって作る方法、また mix compound として FeCl_3 , YCl_3 を交互に挿入し、 O_2 によって Fe_2O_3 , Y_2O_3 の層に変えることなどを示した。渡辺(京大)は $(\text{CF})_n$, $(\text{C}_2\text{F})_n$ の表面の物性、電気化学的特性を述べ、Li 電池としての反応機構を述べた。

午後はまずポスターセッションが1時間あったが、この時間の短いのにはまいった。ぐるぐると足速に横目で見て歩き、一番興味を引いた J. Conard (CNRS Orléans) の所で説明を聞いていたがこれだけで時間終了。氏はドナー型 GIC の ^{13}C -NMR を 65 KG まで測定し、グラファイト層の構造、charge transfer の量を求め、バンド構造のモデルを示していたが、今後 charge transfer との関連で注目される研究だと思った。あとは詳しく見ることはできなかったが、参考の為に分類とその数を記すと、Lattice Dynamics 6 (内グラファイト関係1以下同様)、Intercalation 5 (3), Structure and Diffraction 4 (0), Band Structure and Electronic Properties 14 (1), CDW and Superconductivity 3 (0), Application 1 (0) である。以後はオーラルのみで A, B 2 会場にわかれ、大まかにいってグラファイトと他の層状物質の2分野が2会場で同時進行の形で行なわれた。ここでも6つのテーマに分かれている。発表数は61で、内訳は

*) KOBAYASHI Mototada

小林本忠

Structure and Diffraction 7 (内グラファイト関係 5 以下同様), Intercalation 16 (10), Lattice Dynamics 9 (0). Band Structure and Electronic Properties 20 (0), CDW and Superconductivity 6 (1), Application 3 (1) であり, グラファイトの分野で Lattice Dynamics と Band Structure and Electronic Properties の発表数が少ないのは, Intercalation のセッションに入っているものがあることと, 10 日の午前に「Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds」の表題でパネルディスカッションが開かれたことによる。筆者はグラファイトを扱っているので, 以後ほぼ 100 % グラファイトの会場におり, 従って印象もまたそれに限られるので, あらかじめ御諒承願いたい。さて 8 日午後は Structure and Diffraction と Intercalation のセッションがあり, 特に興味深かった講演が 3 つあった。N. Wada (Univ. of Chicago) は X 線回折によって, K, Cs, Rb-GIC の構造の圧力依存性を調べ, 1st ステージは変化しないが, 例えば 2nd ステージの $C_{24}K$ は 2 k bar で 1 次の相転移をして 3rd ステージの $C_{24}K$ に移ることを示した。面内は 1st ステージと同じ構造だそうである。この他, Cs, Rb についても高ステージでは同様の転移を持つことを示し, Compressibility を求め, また Raman の結果も示した。グラファイトに特有のステージ構造の成因を解く 1 つの方向だと思う。また A. Hérolde (Univ. de Nancy I) は CsK , $CsRb$ などの合金のグラファイト層間への挿入を報告し, J. Conard は C_8K に水素を吸着させたもの, また C_4KHg の構造と, EPR, NMR で調べた水素の状態を報告した。 H_2^- として入っているのが一番ありそうだとのことである。筆者の研究室では CsK 混合層で K-GIC を 2 次元的に希釈していった時の超伝導転移を調べており, また K-GIC への水素の物理吸着, 化学吸着を扱っていて, C_8K に化学吸着させた $C_8KH_{\frac{2}{3}}$ が 52 mK まで超伝導に転移しないことを佐野 (電通大), 井口 (分子研) らとともに見出している関係上, 非常に興味を引いたが, 面内の原子分布や, H_2 が入った時の charge transfer の変化などまだ入口にたどりついたばかりといったところであろう。その他, N. Kambe ら (MIT), 山田ら (阪大), 鈴木ら (お茶の水大) が, Rb, Cs, K, Li などの 2nd ステージの構造転移を述べ, 抵抗異常の見つかった温度の中間の温度領域での種々の超格子の共存を電子線回折, X 線回折, 中性子散乱から述べた。また家ら (東大) がアクセプター型である HNO_3 -GIC 及び SbF_5 -GIC の電気伝導度の圧力依存性を調べ, 前者で order-disorder 転移らしきものが見つかったことを報告した。これで第 1 日終了。19 時すぎまで続き多少グロッキー気味ではありました。

9 日午前は Intercalation と Application のセッションが開かれた。ここでは G.S. Parry (Imperial College) が電子密度の分布を述べ, また奥山ら (電通大) が C_nK (dimethylsulfoxide)₃ の合成と電気伝導度, 構造を報告し, また佐野ら (電通大) はグラファイトフィラメントでのアルカ

り金属の挿入、水素吸着、電顕、電気伝導度を報告した。Yu. N. Novikov (Inst. Organo-Element Comp.) は遷移金属の挿入の可能性、また例えば C_8K による $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ の反応など、材料、触媒としての立場から述べた。この日は簡単に終わり、午後から excursion で松島にバス2台ででかけた。例にもれず海は汚れており、芭蕉の頃の面影はなく、観光船の日本語の案内放送が喧しかった。夜は仙台プラザでの dinner である。人づてに漏れ聞いた所によれば、「出資に見合う効果は充分すぎるほどある。」とのことで当然参加したが、仏料理と日本舞踊、それに琴、尺八の演奏という妙な取り合わせを満喫した。

最終日 10 日の午前は「Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds」と題したパネルディスカッションが圧巻であった。J. E. Fischer (Univ. of Penn.) の司会でまず S. A. Solin (Michigan State Univ.) が angle-resolved photo emission や wavevector dependent electron loss spectroscopy を使った実験で Fermi 面付近でのバンド構造のモデルを示し、XPS 等の測定手段の有効性を論じた。田沼(東大)は dHVA 効果を使つての Fermi 面構造から、 c 軸方向の電荷分布を調べ、 C_8K , C_8KHg の超伝導について言及した。J. Bok (Ecole Normale Supérieure) はアクセプター型 GIC について、mobile charge がその挿入物質層の隣接層にほとんど集中しているとした、いわば metallic sandwich model で電気伝導度のほとんどすべてが説明できるとした。G. Dresselhaus (MIT) は電子構造の現象論を示し、上村(東大)は GIC が第5ステージぐらいで電気伝導度の最大をもつ現象を intra pocket scattering で説明し、抵抗の T^2 -依存性を解釈した。数人のコメントの後、5人のパネラーが壇上に並び、議論になったのだが、話題は c 軸方向の電荷分布とそれに見合う電子構造に集中した。途中から白熱し、何人かが同時にしゃべり出すといふ状態で語学力がついていかずダウンした。ただ Fischer が「物理学者はグラファイト層を見、化学者は挿入物質層を見る。」と喝破したことと、田沼のがんばりが印象に残り、かつお互いが first name で呼びあうのが驚きであった。会議はこれをピークとして終焉に向うが、午後は CDW and Superconductivity のセッションであった。ほとんどが chalcogenide で目を引いたのは、池部(東北大)が $2H-Ta_{1-x}Nb_xS_2$ 及び $2H-Ta_{1-x}Nb_xS_2(Py)_{1/2}$ で KBL 理論を使つての層間の結合の強さの見積りから 2 次元性の強い超伝導体と解釈し、また T_c と ΔT_c の x 依存の様子から CDW との関連を述べ、山谷(北大)が N_2H_4 の $TaSe_3$ への挿入を調べ T_c が 2.2 K から 1.5 K に下がったことを述べ、M. V. Klein (Univ. of Illinois) が $2H-NbSe_2$ の超伝導と CDW の関連を述べていたことであった。筆者らはここで、K-GIC について、 H_c-T_c 曲線、 T_c の K 濃度依存性、転移の次元性について報告した。

総じて、世界の主なグラファイト研究グループは大部分参加者を送り込んでいるようで、Yu. N. Novikov, Dresselhaus 夫妻, J. E. Fischer, S. A. Solin, A. Hérolde など、幻の大物、論

小林本忠

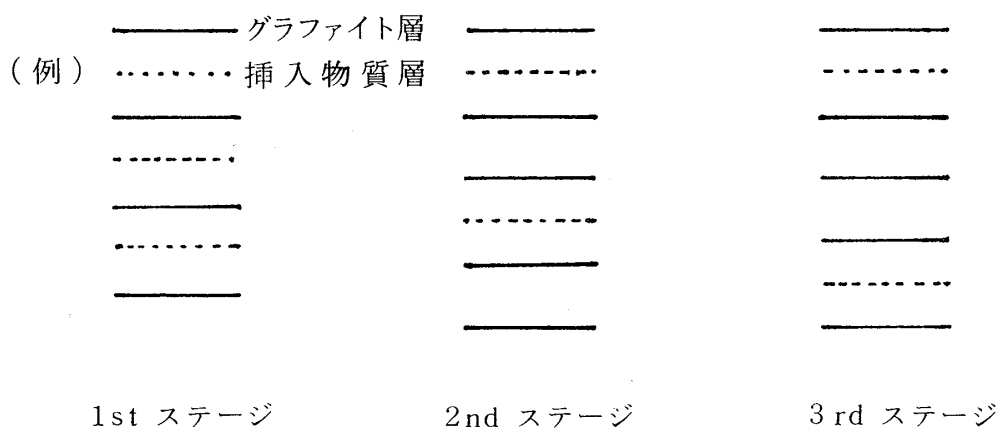
文でしか名前を見たことがない人物の姿を見、どの発表に対しても彼らが、ある興味を持ってその意味を考え質問をするところに感銘を受けた。個人的には、今思い出しても顔が赤くなるが、拙い表現での質問で Chairman に迷惑をかけたことを反省して、24時間英語で考えている人にはとても及ばないまでもたまには英語で表現する練習の必要性を痛感した。また出だしの講演と表題にもかかわらず化学者の参加が相対的に少なく、外国はともかくとして、日本のいわゆる「炭素屋さん」の参加がほとんどなく、材料としてのグラファイト、グラファイトそのものについての発言が少なかったのが残念だった。こういう特異な構造を持つものは、欠陥、転位が重要な意味を持ち、物性そのものがグラファイトの結晶性などの質に依存していると考えているからでもある。会議の組織は非常にしっかりしており、みごとに運営されていたが、2日目の午後の excursion で少し気が抜けた。3日間の日程からすれば、excursion の時間はもっと短くてもよいように思うし、又、最終日の午後にもってきてよかったと思う。

詳しくは、Proceedings が1981年2月発行の Physica B に掲載されますから、それを参照して下さい。

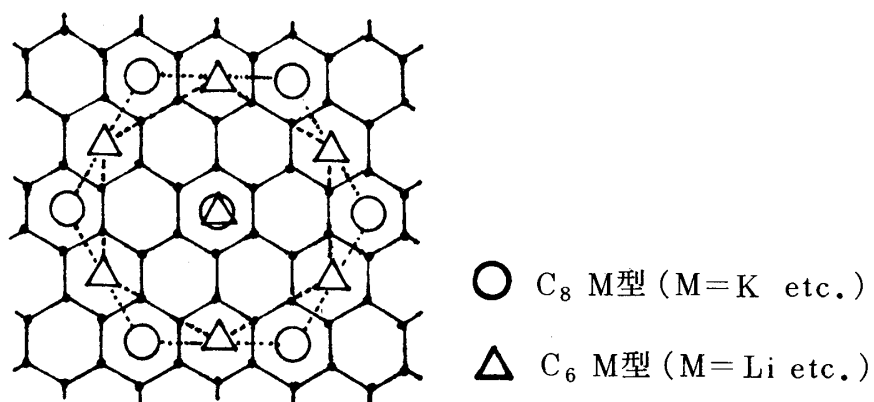
(注) GICの結晶構造

① c 軸方向

隣合う2つの挿入物質層間に n 層のグラファイト層がある時、第 n ステージという。



② 面内



C_8 M型では, 2ndステージ以上では真中が抜けた構造となり,
 C_{12n} M ($n=2,3,\dots$) で表わされる。