

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

$$MC_{12 \times n} \rightarrow MC_{8 \times n'} \quad (12n = 8n')$$

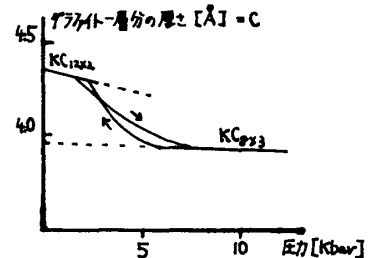
具体的には KC_{24} に対し¹⁾
 $M = Rb, Cs$ に対し²⁾

$$\begin{cases} KC_{12 \times 2} \rightarrow KC_{8 \times 3} \\ MC_{12 \times 2} \rightarrow MC_{8 \times 3} \\ MC_{12 \times 3} \rightarrow \frac{1}{2}MC_{8 \times 4} + \frac{1}{2}MC_{8 \times 5} \\ MC_{12 \times 4} \rightarrow MC_{8 \times 6} \end{cases}$$

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
- $E_{L.J.}$: 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

$$E_{total}(V) = E_{ele.} + E_{L.J.} + E_{st.}$$

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

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

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

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、 μ 依存性は省略できる。

$$E_{el.} \approx 1.27 \tilde{P} \{ 1 + 0.9636 (1 + 0.7 \tilde{P}^{1/2} D(0) \mu)^{1/2} \}$$

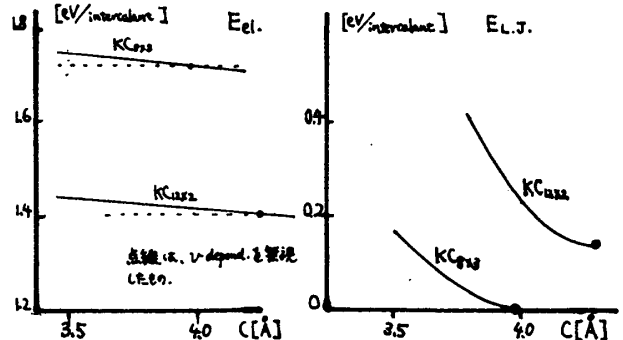
$$\approx 1.27 \tilde{P} \{ 1 + 0.9636 (1 + 0.7 \tilde{P}^{1/2} D(0))^{1/2} \} \quad [eV/\text{intercalant}]$$

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んで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。

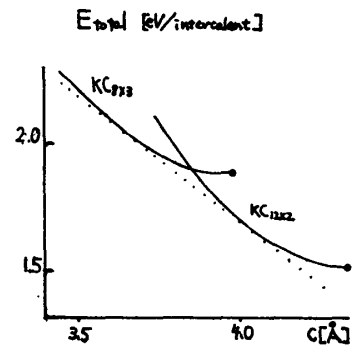


4) $E_{st.}$

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、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.	2.5~8.1	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、低压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。低压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、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_{12x1}, KC_{12x2}, KC_{12x3} に対し、圧縮率に関する実験があるが、KC_{12x2} 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_{12x1}, KC_{12x3} 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_{12x2} 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_{12x2} 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_{12x2} 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 な相転移はおこらないのか、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_{125n} の圧縮率の説明すること、等があげられる。

Ref.

- | | |
|---------------------------|---|
| 1) Clarke, Wada and Solin | Phys. Rev. Lett. <u>44</u> (1980) 1616 |
| 2) Wada, 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) Saitan and Hamann | Phys. Rev. <u>B 22</u> (1980) 606 |
| 5) Steel | Surf. Sci. <u>36</u> (1973) 317 |
| 6) Saitan and Hamann | Phys. Rev. Lett. <u>42</u> (1979) 1410 |
| 7) Wada, Clarke and Solin | Solid. State. Com. <u>35</u> (1980) 675 |