

C₂₄Kに水素を吸収した場合の比熱異常

近藤 保 (東大理) 水谷 宇一郎 (名大工)

序論

グラファイトアルカリ金属層間化合物, C_xMは $x \geq 24$ のとき低温で水素分子を吸収し, その吸収に同位体効果が存在することを明らかにした。¹⁾ またこれらの性質が, 吸収される分子の幾何学的大きさや, 零点振動の違いによるものと説明した。さらに水素吸収による電導度とホール効果の変化を測定し, 電荷が炭素層から水素分子に逆移動することを示した。この電荷移動量に同位体効果が存在する。²⁾ この電荷移動量を求め, 水素吸着と同位体効果に関する機構を明らかにするために, C₂₄Kに水素を吸収させたときの比熱変化を測定した。

実験

C₂₄Kはユニオンカーバイド社のSP-1を用い, 二温度法で合成した。その試料をアルゴンで良く置換したドライボックス(豊田中研)中で図1に示す容器に移した。この容器は銅で作られており, ふたにうすいアルミニウムフイルがはってある。この容器の重量は約15gであり, 試料の重さは5g程度である。これ以外に通常の容器にC₂₄Kを入れ, それらを熱量計に入れる(図1参照)。系全体を排気したのち, 熱スイッチ(2)をおし下け, その先端に装置してある針でアルミニウムフイルに穴をあける。

試料を77Kに冷却し, 精製した水素気体を導入した。水素の圧力を変化させることにより, 吸収水素量を調節することができる。¹⁾ 今回は100 Torrと14 Torrの水素圧で実験を行なった。このときの水素吸収量は, C₂₄K(H₂)₂ およびC₂₄K(H₂)に対応している。完全に水素が吸収されたのち, 1.5Kにまで試料を冷却して測定を行なった。測定温度範囲は1.5-6Kである。

結果・考察

図2は比熱(C)の温度(T)依存性を示している。たて軸はC/Tでよこ軸はT²で目盛られている。この図からC₂₄Kでは比熱が

$$C/T = \gamma + \alpha T^2 \quad \text{----- (1)}$$

であらわされ, γ および α の値は以前に報告したものと一致する。³⁾ 水素圧の増加に伴って, 比熱が全体に増加する傾向にある。圧力が低い場合(14 Torr)には, α の値はそれほど変化せず, 3K付近にショットキー型の比熱異常があらわれる。一方, 圧力が高い場合(100 Torr)には比熱の値が全体として約2倍となり, 3.5K付近から急にその値が減少する傾向がみられる。いずれの場合も γ の値は実験誤差が大きく決定できない。

これらの実験結果から、水素吸収による比熱異常に対して以下のように考えられる。即ち、水素吸収量が少ない場合には、吸収された水素が層間のサイトを完全に充填していないため、クラスターを形成し、局所的な不純物中心を与えるものと思われる。これら局所的な不純物中心によりショットキー型の比熱を与えていることになるものと推定される。一方水素圧を大きくして水素を層間で飽和させると、これら水素はコヒーレントな格子振動を行なうようになり、比熱を全体的に大きくするようになるものと考えられる。

発熱によるデータのばらつきを防止して、実験精度を改良し、詳しいデータ解析を行なえるようにしたい。さらに重水素吸収の実験も加えて水素吸収の機構を詳しく調べる予定である。

図 1.

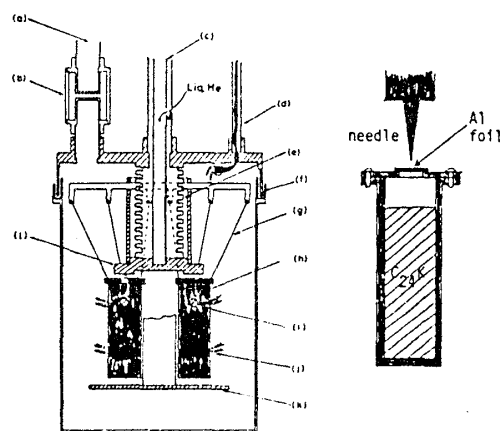
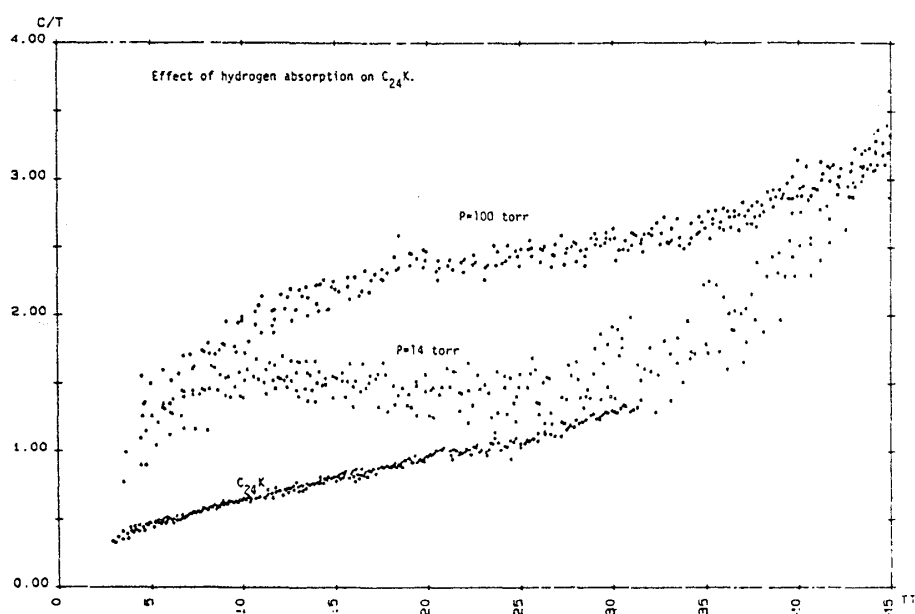


図 2.



- 1) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, Proc. Roy. Soc. Lond. A. 333, 51 (1973)
- 2) T. Kondow, K. Ando and Y. Tomono, Physics of Intercalation Compounds, ed. by L. Pietronero and E. Tosatti (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981) p.315
- 3) M. Suganuma, T. Kondow and U. Mizutani, Phys. Rev. B23, 706 (1981)