

グラファイト層間化合物の低温熱容量と物性

榎 敏明, 鈴木和也

(昭和63年7月30日受理)

Low-Temperature Heat Capacities of Graphite-Intercalation Compounds and Their Solid State Properties

Toshiaki Enoki, Kazuya Suzuki

Graphite is a layer compound, and charge transfer complexes are formed between graphite and donor or acceptor materials. These complexes are named as graphite intercalation compounds, where the guest materials are inserted between graphite layers. The graphite intercalation compounds are metallic with two-dimensionality. The experimental studies of low-temperature heat capacities are presented to show the electronic structures and lattice vibrations in these compounds. The electronic specific heat of alkali-metal-graphite intercalation compounds is explained in terms of the charge-transfer between graphite and alkali metal. The lattice specific heats have the Debye and Einstein terms of lattice vibrations. In the alkali-metal-hydrogen-graphite ternary compounds, which are obtained by hydrogen uptake in alkali metal-graphite intercalation compounds, electronic specific heat is reduced as the increase of hydrogen concentration. This means that hydrogen with strong electron affinity reduces the concentration of conduction electrons on graphite and alkali-metal. The lattice vibration is modified by the presence of hydrogen. The heat capacity investigation suggests two-dimensionality of the electronic structure and lattice vibrations of acceptor graphite intercalation compounds. Magnetic specific heat is discussed for transition-metal-chloride-intercalated graphite.

1. 序

グラファイトは、ベンゼン環が縮合してできる無限平面が積層した層状化合物であり、平面間距離は 3.35 Å である。この様なグラファイトは、アルカリ金属の様な電子供与体、あるいは、金属塩化物の様な電子受容体と電荷移動錯体を形成し、これらの電子供与体、受容体原子（あるいは分子）は、電荷移動反応により押し広げられたグラファイト層間に挿入されて安定化される。こうしてできる電荷移動錯体をドナー型あるいはアクセプター型グラファイト層間化合物と呼び、グラファイト層間の全てに挿入物質が入った化合物を第1ステージ化合物、グラファイト二層おき、 n 層おきに挿入物質の入った化合物を第2ステージ、第 n ステージ化合物と名付ける。

グラファイト層間化合物は、非常に多種の物質が電子供与体、受容体として挿入されたものができることから化学的に非常に興味ある物質群であり、また、物理的にはグラファイトの二次元平面を基礎とした二次元金属性を持つ特異な電子構造を有すること、超伝導を発現する物質の存在等様々の興味ある問題がある。さらに、これらの層間化合物の中でも、アルカリ金属層間化合物が水素の吸収、触媒作用を有することは、水素吸蔵、触媒の問題等の観点から興味ある問題である。

本総説においては、今までのグラファイト層間化合物の低温熱容量の研究をレビューし、主として、アルカリ金属-グラファイト層間化合物、アルカリ金属-水素-グラファイト三元系層間化合物、遷移金属塩化物等のアクセプター型層間化合物の電子構造、格子振動、磁性等について詳述する。

2. アルカリ金属・グラファイト層間化合物

K, Rb, Cs等のアルカリ金属は、グラファイトとドナー型層間化合物を形成し、グラファイト各層の間にアルカリ金属原子が挿入（インターカレーション）された第

東京工業大学理学部：東京都目黒区大岡山 2-12-1

〒152

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

1ステージ化合物は、組成 C_8M ($M=K, Rb, Cs$) を持ち、アルカリ金属原子はグラファイト層間で、Fig. 1に示す様に、二次元最密充填をした三角格子を形成する。

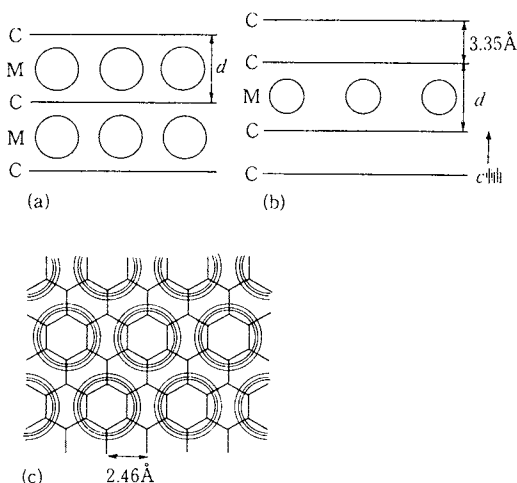


Fig. 1 The structures of alkali-metal-graphite intercalation compounds. (a) Stage-1 compounds C_8M ($M = K, Rb, Cs$). $d = 5.35 \text{ \AA}$ (K), $5.65 \text{ \AA}$ (Rb), $5.94 \text{ \AA}$ (Cs). (b) Stage-2 compounds $C_{24}M$. (c) In-plane structure of C_8M . Three kinds of circles denote alkali metal atoms, which diameter varies in the order of $Cs > Rb > K$.

グラファイト n 層おきにアルカリ金属原子の挿入された第 n ステージ化合物 ($n \geq 2$) の組成は $C_{12n}M$ であり、グラファイト層間でのアルカリ金属の二次元面内密度は、最密充填をする第1ステージ化合物の密度の $2/3$ であり、隙間の多い構造となっている。また、軽いアルカリ金属 Li, Na については、イオン半径の大きな重いアルカリ金属 ($r_K = 1.52 \text{ \AA}$, $r_{Rb} = 1.66 \text{ \AA}$, $r_{Cs} = 1.81 \text{ \AA}$) と事情が異なる。Li ($r_{Li} = 0.90 \text{ \AA}$) では、アルカリ金属組成が C_8M より大きい C_6Li の第1ステージ化合物が形成され、また、Na においてはグラファイト層間化合物は形成しにくい。

これらのアルカリ金属-グラファイト層間化合物は、典型的なドナー型グラファイト層間化合物として、構造、電子状態、グラファイト層間へのインターカレーションの機構等が詳細に調べられている¹⁾。とりわけ、二次元金属性の存在、アルカリ金属、グラファイト等の構成成分が超伝導を示さないにもかかわらず、 C_8M に超伝導が発現することには多くの関心が寄せられている²⁾⁻⁴⁾。アルカリ金属-グラファイト層間化合物の低温熱容量測定

は、電子状態、格子振動等の興味から研究が行われ、特異な性質が明らかにされてきている⁵⁾⁻⁹⁾。ここでは、K, Rb, Cs層間化合物の挙動を中心に紹介する。

Fig. 2に、第1～第4ステージのセシウム-グラファイト層間化合物の低温熱容量の温度依存性を示す⁶⁾。熱

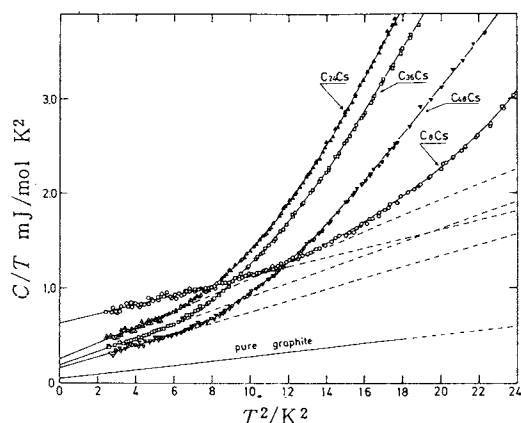


Fig. 2 Plots of C/T vs T^2 , for the stage-1 to 4 cesium-graphite intercalation compounds in the temperature range 1.5–5 K. (Mizutani *et al.* 1978).

容量の温度依存性は、図から明らかな様に、約 3 K 以下の低温領域では C/T vs T^2 のプロットが直線的となり、これ以上の温度で直線からのずれが大きくなっていく。すなわち、以下に示す熱容量の温度依存性となる。ここで、 ΔC は直線からのずれである。

$$C = \gamma T + \alpha T^3 + \Delta C \quad (1)$$

アルカリ金属-グラファイト層間化合物は金属性を示し、(1)式第1項は電子比熱の項である。また第2, 3項は格子比熱の項に帰属される。ここでは、最初に、電子比熱の項から、アルカリ金属-グラファイト層間化合物の電子構造について議論を行う。

電子比熱係数 γ は、金属的電導を担う伝導電子の数に比例し、フェルミ単位 E_F での電子状態密度 $N(E_F)$ と次式の関係にある。

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 (1 + \lambda) N(E_F) \quad (2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 λ は伝導電子と格子振動との相互作用の大きさを表わす、電子-格子結合定数である。K, Rb, Cs層間化合物の第1～第4ステージでの γ のステージ依存性は Fig. 3 に示す通りになる⁸⁾。 γ の値は、アルカリ金属濃度の増加 (あるいは、ステージ数の減少) に伴って、純グラファイトの値から単調に増加する傾向を示し、アルカリ金属のインターカレーションにより伝導電子数が増加することが、この実験結果から

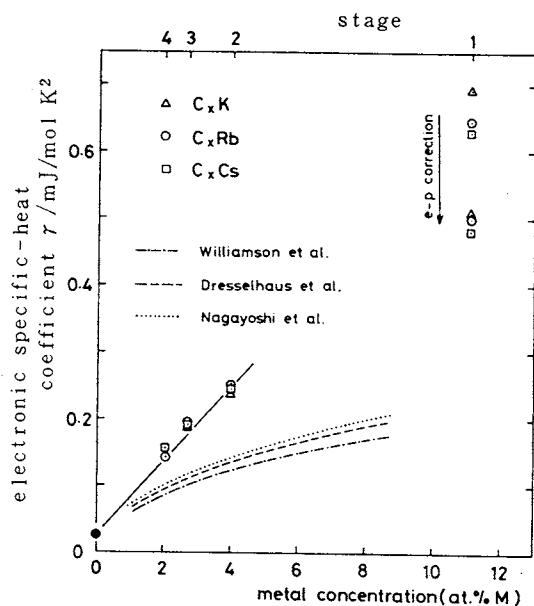


Fig. 3 The electronic specific-heat coefficients γ are shown as a function of alkali-metal-atom concentration. All lines, except the solid line, refer to theoretical predictions based on the rigid-band model of pure graphite. The solid straight line is obtained on the basis of the heterogeneous charge-distribution model. The correction for the electron-phonon coupling is denoted by e-p correction. (Suganuma *et al.* 1981).

り金属の s 電子からなる伝導電子の存在によるものであると説明された。すなわち、第 1 ステージ化合物においては、アルカリ金属 M は電荷移動により全ての s 電子がグラファイトの π 軌道に移るのでなく、部分電荷移動により若干の s 電子が伝導電子としてアルカリ金属に残り部分原子価状態 $M^{\delta+}$ となる。この部分原子価は $\delta \sim 0.6$ と見積られている。グラファイトに移動した電子も伝導電子として寄与し、s, π 2つの種類の伝導電子の存在する系が形成される。したがって、 C_8M の電子構造は、電気伝導に寄与するフェルミ単位 E_F 付近にアルカリ金属の s およびグラファイトの π 電子帯の共存する Fig. 4 に示す様なものとなる¹¹⁾。

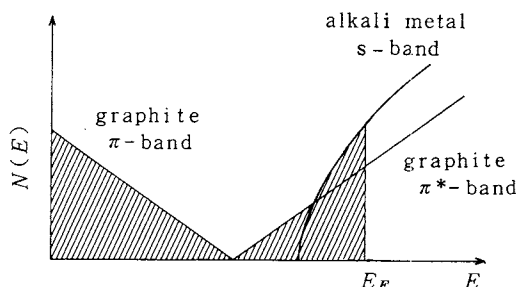


Fig. 4 The electronic structure model of C_8M .

第 2 ステージより高ステージ化合物 $C_{12n}M$ ($n \geq 2$) においては、 γ の値のグラファイトの電子構造を基礎にした理論からのずれは比較的小さく、ずれの原因は電子・格子相互作用によるものと考えられている。したがって、アルカリ金属は電荷移動により M^{+1} となり、伝導電子は π 軌道にのみ存在することになる。ところで、このアルカリ金属からグラファイトへの電荷移動の様子は、 $n \geq 2$ ではステージにより異なる。第 2 ステージにおいては、全てのグラファイト層は、Fig. 1 から明らかなように、アルカリ金属層と接している。第 3, 第 4 ステージ化合物になると、アルカリ金属層間にある 3 層、4 層のグラファイト層のうち、それぞれ 1 層、2 層はアルカリ金属層と直接接しない層となる。電子的性質をラマン分光等により実験的に調べると、アルカリ金属層と直接接しているグラファイト層 (C_b) へはアルカリ金属からの大きな電荷移動が存在するが、直接接していないグラファイト層 (C_i) へは電荷移動は小さく、 C_i はフリーのグラファイト層に近い。 $n \geq 2$ の高ステージ化合物においては、 C_b 層のアルカリ金属層への接し方は全て同じであり、電荷移動により決まる電子比熱係数は C_b 層でステージによらず全て等しく、第 2 ステージの値 $\gamma_{C_{24}M}$ で代表し、 C_i 層はアルカリ金属層からの電荷移動がなく、電子比熱係数

結論される。また、アルカリ金属の種類による依存性はあまり大きくない。アルカリ金属-グラファイト層間化合物 C_xM はアルカリ金属 M よりグラファイトへの電荷移動により形成されるが、第 1 近似で考えると、アルカリ金属の s 電子がグラファイトに移動し、アルカリ金属は s 電子を全て失い 1 価イオン M^+ となる。一方、移動した電子はグラファイトの π 軌道に収容されて、金属性を担う伝導電子となる。この様な考え方で、実験により得られた γ のアルカリ金属濃度依存性は定性的には説明できる。Fig. 3 の点線等で示した曲線はこの様な考え方で計算された理論曲線である。しかしながら、 γ の値はアルカリ金属濃度の増加に伴い、理論曲線からの大きなずれを生じる。とりわけ第 1 ステージ化合物 C_8M (アルカリ金属濃度 11.1%) では著しいずれが存在する。このずれの一部は電子・格子相互作用の存在 ($\lambda \sim 0.3$ と見積られる) によって説明出来るが、 λ の補正後も大きなずれが残る。この γ の値のグラファイトの電子構造を基礎にした理論からの大きなずれは、井下¹⁰⁾により、アルカ

がフリーのグラファイトの値 r_G に等しいとすると、第 n ステージ化合物の電子比熱係数 r_{c_xM} は次式で与えられる。

$$r_{c_xM} = 25M(r_{c_{24}M} - r_G) + r_G \quad (3)$$

ここで、 M はアルカリ金属濃度である。Fig. 3中に示した実線は(3)式を表わしたものであり、アルカリ金属からの C_b , C_i への不均一な電荷移動の様子が良く表われている。

次に、格子振動の問題を見てみよう。Fig. 2あるいは(1)式に示す様に、アルカリ金属-グラファイト層間化合物には2つの格子振動の寄与が存在する。(1)式第2項は低温で温度の三乗に比例するデバイ比熱の項 αT^3 であり、音響型格子振動による。一方、第3項は温度が高くなるにつれて大きくなる挙動を示し、アインシュタイン型比熱の項であり、光学型格子振動となる。

$$\Delta C = N_A k_B A (T_E/T)^2 \exp(-T_E/T) \quad (4)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 T_E はアインシュタイン特性温度、 A は光学型格子振動の自由度の数である。

Fig. 5にデバイ比熱の係数 α および、それから導かれるデバイ温度 θ_D のステージ数依存性を示す。 α のアルカ

リ金属濃度依存性は、第1ステージ化合物を除き、直線の関係となり、アルカリ金属濃度0では、アルカリ金属の種類に関係なく純グラファイトの値に一致する。また、 α vs M の直線の勾配はアルカリ金属原子が重くなるほど大きくなり、この音響型格子振動にアルカリ金属原子の振動が大きいかかわっていることを示す。電子構造の議論で述べた様に、アルカリ金属層に直接接したグラファイト層と接していないグラファイト層で異なる状態となる。 C_b 層とアルカリ金属層からなる部分と C_i 層の部分の格子振動との寄与に加成性が存在するとすると、 C_xM のデバイ比熱係数のステージ数 n 依存性は次式で表わされる。

$$\alpha_{c_xM} = \frac{1}{1+x} [25\alpha_{C_b} + 12\alpha_{C_i}(n-2)] \quad (5)$$

Fig. 5の実験結果を用いて α_{C_i} を計算すると、純グラファイトの値 $\alpha_{CG} = 0.026 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^4$ とはほぼ一致し、不均一な電荷移動による C_b , C_i の共存する構造モデルが正しいことが裏付けられる。すなわち、低温比熱から得られる音響型格子振動には、 C_i 層の格子振動とともに、互いに格子振動のバネで結ばれた複合層 $C_b \sim M \sim C_b$ の格子振動が寄与していることが結論される。

光学型格子振動のエネルギーに相当するアインシュタイン特性温度 T_E のステージ数依存性を Fig. 6 に示す。

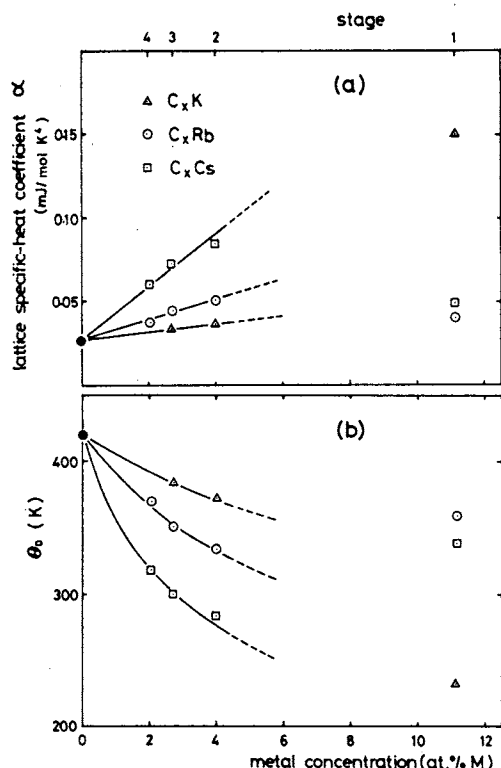


Fig. 5 (a) The Debye specific-heat coefficients α as a function of alkali-metal-atom concentration in various C_xM compounds. (b) The Debye temperature θ_D calculated from α . (Suganuma *et al.* 1981).

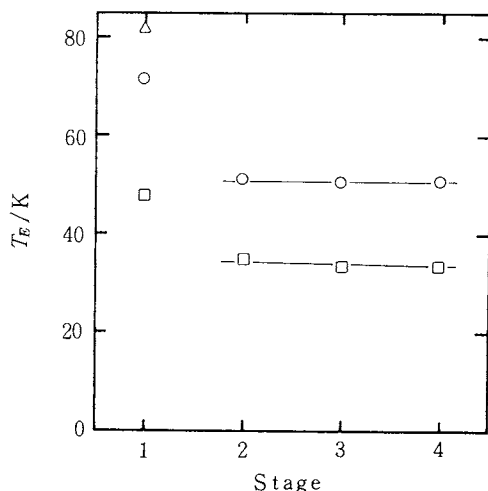


Fig. 6 The Einstein characteristic temperature as a function of stage number, for C_xK (Δ), C_xRb ($\circ$) and C_xCs ($\square$).

これらの T_E の値は小さく、アルカリ金属-グラファイト層間化合物においては非常に低振動の光学型格子振動が存在することが示唆される。この振動エネルギーの特徴

は、 $n \geq 2$ の高ステージ化合物においてはステージ数に
 関係なく一定値を示しており、このことは C_i 層がこの格
 子振動に関係なく、アルカリ金属層およびそれと直接相
 互作用をする C_b 層にのみに、この格子振動が関係するこ
 とを示している。また、アルカリ金属原子の質量の大き
 い系ほど低い格子振動エネルギーを持つ。第1ステージ
 化合物は高ステージ化合物 ($n \geq 2$) より大きな振動エ
 ネルギーを持ち、第1、第 n ステージ化合物での T_E の比
 は $T_E(1)/T_E(n) \sim \sqrt{2}$ となる。(4)式により決まる光学型
 振動の1モル当りの自由度 A を、1モル当りのアルカリ
 金属原子数 N を用いて、アルカリ金属原子1個当りの自
 由度 f に変換すると、 $f = A(N_A/N)$ である。実験結果
 を(5)式を用いて解析すると、 C_xRb 、 C_xCs については、
 第1ステージ化合物を除き $f = 1.6 \sim 1.9$ となる。以上の
 実験結果、理論計算、中性子散乱の実験等から、この光
 学型格子振動は、グラファイト層 (C_b 層) の間で二次元
 層をなすアルカリ金属原子 M^+ の面内での振動に帰属され
 した。実験的に得られた f の値が2に近いことは、二次元
 的振動の反映である。また、Fig. 1 で説明した様に、ア
 ルカリ金属原子の層内密度は第1ステージ化合物で大き
 く、高ステージ化合物 ($n \geq 2$) では、ステージ数に関
 係なく、第1ステージの2/3の層内密度を持つ。第1ス
 テージ化合物ではアルカリ金属原子同志が近く、強いバ
 ネで結ばれているが、高ステージ化合物は、ステージ数
 に関係なく、ほぼ同じ強さの弱いバネで結ばれている。
 このことが、Fig. 6 に示す様に、第1ステージ化合物の
 格子振動エネルギーが高ステージ化合物に比べて強いこ
 とに関係しているものと思われる。

以上の様に、アルカリ金属-グラファイト層間化合物
 はアルカリ金属とグラファイト間の電荷移動を通して特
 異な電子構造と格子振動状態を持つ。低温熱容量からの
 情報は、これらの電子構造、格子振動を解析する有力な
 手段である。第1ステージ化合物 C_8K 、 C_8Rb は極低温
 で超伝導を示し、転移点 T_c はそれぞれ0.15K、0.025K
 である³⁾⁴⁾。低温熱容量は超伝導の解析にも有用な情報
 を与える。超伝導は、伝導電子に作用する電子-格子相
 互作用により、伝導電子間に引力が働くことに起因して
 発現し、超伝導転移点 T_c は、電子状態密度 $N(E_F)$ 、デ
 バイ温度 Θ_D を用いて次式の様に表わせる。ここで、 V は電

$$T_c = 1.14 \Theta_D \exp(-1/N(E_F)V) \quad (6)$$

子間に働く引力ポテンシャルであり、(2)式の電子-格子
 結合定数 λ と関係づけられる。 T_c の値、熱容量から求
 まる $N(E_F)$ 、 Θ_D の値を用いて、超伝導の原因となる電子-
 格子結合定数 λ は C_8K 、 C_8Rb でそれぞれ0.30、0.27 と
 与えられる⁹⁾。

3. アルカリ金属-水素-グラファイト三元 系層間化合物

第2節で述べたアルカリ金属-グラファイト層間化合
 物は水素を吸収する。この水素吸収には二種類のものが
 存在する。一つは、第2ステージ以上の化合物が、200
 K以下の低温で水素を分子の状態で大量にグラファイト
 層間に吸蔵するものであり、物理吸着に基く¹²⁾。もう一
 つは、200K以上の高温で、水素が解離してグラファイト
 層間に原子として安定化されるものであり、化学吸着に
 基く¹³⁾。後者の水素吸収はアルカリ金属依存性を持ち、
 第1ステージ・カリウム-グラファイト層間化合物 C_8K
 において水素吸収は顕著である。 C_8K に水素を吸収させ
 ると、水素濃度 $x \leq 0.1$ (C_8KH_x) では、解離した水素は
 グラファイト層間のカリウム原子の隙間に溶け込むが、
 水素濃度を増やしてゆくと、この状態では水素を収容し
 きれず、Fig. 7 に示す様な第2ステージ構造に変化する。

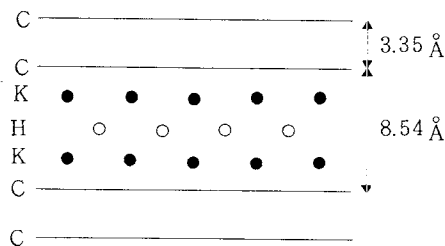


Fig. 7 The structure of the hydrogenated
 C_8KH_x with saturated hydrogen concen-
 tration $x \sim 0.67$.

この第2ステージ構造においては、グラファイト層間に
 は、カリウム原子の二重層が形成され、その二重層の
 間に、吸収された水素原子層が形成される。この様な構造
 は飽和水素濃度 $x \sim 0.67 \sim 0.8$ で完成する。ルビジウム
 化合物 C_8Rb では水素吸収活性は比較的弱く、1気圧水
 素雰囲気下ではわずかの水素がルビジウム原子の隙間に
 入り込み、水素濃度は $x \sim 0.05$ 程度である。加圧水素下
 では水素濃度は増加し、約100気圧でFig. 7と同様な第
 2ステージ構造を持つ $C_8RbH_{0.67}$ となる。セシウム化合
 物は、HD交換反応等の水素触媒活性は有するが、水素
 は化合物内部には吸収されない。ここでは、化学吸着に
 基く水素吸収によって電子状態、格子振動等の様子がど
 のように変化するかを、低温熱容量の解析から明らかに

する。
 Fig. 8 に C_8Rb 、および水素吸収化合物 $C_8RbH_{0.05}$ の
 低温熱容量の温度変化を示す⁹⁾。熱容量は、水素吸収に

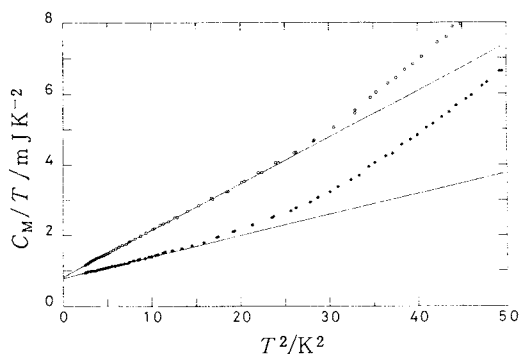


Fig. 8 C_M/T -vs- T^2 plots for C_8Rb and hydrogenated C_8RbH_x . Open circles denote the results of C_8Rb , and solid circles $C_8RbH_{0.055}$. Solid lines were obtained by means of the method of least squares. (Enoki *et al.* 1985)

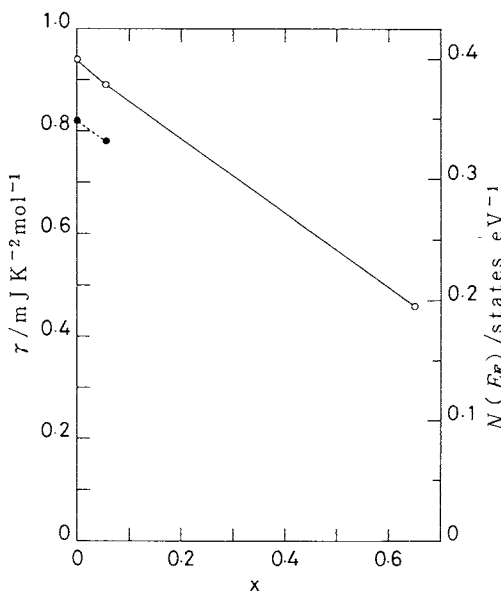


Fig. 9 The hydrogen concentration dependence of γ and $N(E_F)$ for C_8KH_x and C_8RbH_x . Open circles denote the results of C_8KH_x and solid circles C_8RbH_x . Solid and dashed lines are guides for the eye. $N(E_F)$ is not corrected for λ . (Enoki *et al.* 1985).

よっても定性的な温度依存性に变化なく、(1)式で示される電子比熱、デバイ型およびアインシュタイン型格子振動項の3項で記述される。Fig. 8の熱容量の挙動は、水素吸収により、これら3つの項が影響されることを示している。

最初に、電子状態の水素の導入による変化を議論する。Fig. 9に、 C_8KH_x 、 C_8RbH_x の電子比熱係数 γ およびフェルミ単位での電子状態密度 $N(E_F)$ の水素濃度依存性を示す⁹⁾。 γ および $N(E_F)$ は、水素濃度 x の増加に伴って単調に減少し、その変化率は C_8KH_x 、 C_8RbH_x ともにはほぼ等しく、 $dN(E_F)/dx \sim -0.31$ states/eV·mol·atom of Hである。 $N(E_F)$ は前述の様に伝導電子の数に比例する。したがって、この実験結果は、水素の導入によって伝導電子数が減少し、金属性が弱まることを示唆している。この様な電子状態の変化は、Fig. 4に示す C_8K 、 C_8Rb 等の電子構造から理解できる。水素は、金属中においては強い電子親和力を持ち、 C_8M 中に吸収されると母体から電子を奪い、 H^- イオンとなって安定化される。このことを、電子構造によって表わすとFig. 10のようになる。すなわち、電子親和力の強い水素の

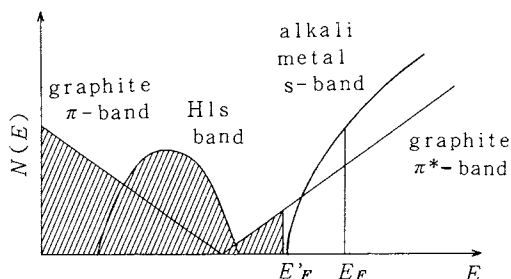


Fig. 10 The electronic structure model of the hydrogenated C_8M . The introduction of hydrogen reduces the Fermi energy from E_F to E_F' through the charge transfer to hydrogen, where E_F and E_F' are the Fermi energy of C_8M and the hydrogenated C_8M .

1s電子帯は、フェルミ単位より深い位置にあり、一方、 C_8M のフェルミ単位付近の伝導電子はグラファイトの π^* とアルカリ金属のs電子とからなっている。水素が C_8M に吸収されると電子親和力の相違から電荷移動が起き、フェルミ単位付近の電子は移動して、水素の1s電子帯を全て占有し、水素は H^- となる。この電子構造モデルを用いて、フェルミ単位での電子状態密度を計算し、低温熱容量より得られる電子比熱係数 γ と比較すると、水素導入による電荷移動の様子が明らかになる。 $N(E_F)$ は、アルカリ金属からの電荷移動量 δ （アルカリ金属の電荷 $M^+\delta$ ）、水素濃度 x の関数として、このモデルから、次式の様に与えられる。ここで、第1項は2次元面に広がったグラファイトの π 電子からの寄与、第2項はアルカリ金

$$N(E_F) = u\delta^{1/2}(1-x)^{1/2} + v(1-\delta)^{1/3}(1-x)^{1/3} \quad (7)$$

属の s 電子からの寄与である。また、 u 、 v はそれぞれの電子構造にかかわるパラメータである⁹⁾。 δ は x の関数でもあり、 x および実験結果から得られる γ の値を用いると、電荷移動量 δ は C_8M の $\delta = 0.5 \sim 0.6$ から水素の導入により次第に増加し、カリウム化合物 C_8K では、飽和水素濃度 $x \sim 0.67$ において、完全電荷移動 $\delta = 1$ となり、Fig. 10 に示す様に、カリウムは伝導電子を全て失い、 K^+ となり、グラファイトの π^* 電子帯のみに少量の伝導電子の存在する状態になってしまう。このことを Fig. 7 に示した構造から考えてみると、飽和水素状態 $C_8KH_{0.67}$ は、弱い金属性を持つグラファイトの板の間に、カリウムと水素のサンドイッチ型のイオン格子 $K^+-H^--K^+$ が挟まれた構造を持つと思われる。

一般に、金属水素化物には二種類のものが存在する。1 つは、遷移金属の水素吸蔵により得られる PdH_x の様な遷移金属水素化物であり、水素と遷移金属の合金と考えられ、水素は伝導電子を持つ。もう 1 つは KH の様なアルカリ金属水素化物であり、イオン性絶縁体であり、水素は H^- として伝導電子を持たない。電子比熱の情報から示唆されるアルカリ金属-水素-グラファイト三元系の電子構造は、特に $C_8KH_{0.67}$ に示される様に、どちらかと云えばアルカリ金属水素化物に近く、水素は H^- として伝導電子を持たない。しかしながら、最近の電気伝導、熱起電力¹⁴⁾、プロトン-NMR¹⁵⁾ の実験は、第 1 近似としては上述の電子構造は正しいが、水素はわずかの伝導電子を持ち、わずかに不完全原子価性 $H^-\delta'$ ($\delta' \leq 1$) を持つということを明らかにした。

次に、格子振動の様子を見てみる。 C_8KH_x と C_8RbH_x のデ바이温度 Θ_D とアインシュタイン特性温度 T_E の水素濃度依存性を Fig. 11 に示す⁹⁾。水素吸収による格子エネルギーの変化を考える場合、2 つの効果が考えられる。第 1 は固体中に安定化された水素原子が母体中の原子と作る化学結合により格子エネルギーが上昇する電子的効果であり、第 2 は、母体格子中の隙間に水素が収容されるために格子が膨張し、エネルギーの低下する格子膨張効果である。fcc あるいは bcc 構造をとる遷移金属中に入る水素は、これらの隙間が小さいことから比較的大きな格子膨張効果を持つが、Fig. 1 に示す様に、一辺 $4.92 \text{ \AA}$ を持つ第 1 ステージ-アルカリ金属化合物中のアルカリ金属原子のつくる二次元三角格子は充分大きな隙間を持つ為、膨張効果は小さいものと考えられる。第 1 ステージ-アルカリ金属化合物の場合、部分原子価を持つアルカリ金属原子の格子の作る隙間には、 K 、 Rb 化合物に対して、それぞれ最大 2.32 、 $2.04 \text{ \AA}$ の直径の原子が入り得る。したがって、大きな隙間を持つ C_8KH_x ($x < 0.1$) においては、膨張効果が少なく、もっぱら電子的効果によ

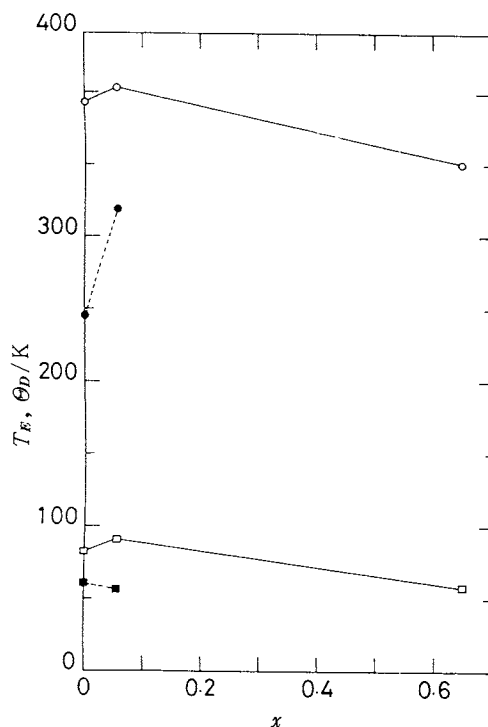


Fig. 11 The hydrogen concentration dependence of the Debye temperature Θ_D and the Einstein characteristic temperature T_E for C_8KH_x and C_8RbH_x . Open and solid circles denote Θ_D for C_8KH_x and C_8RbH_x , respectively, and open and solid squares T_E for C_8KH_x and C_8RbH_x , respectively. Solid and dashed lines are guides for the eye. (Enoki *et al.* 1985).

り音響型および光学型フォノンとも、Fig. 11 に示す様に、エネルギーが上昇するものと思われる。また、 C_8RbH_x では隙間が比較的小さく、不均一な格子エネルギーの変化は、電子的効果、格子膨張効果の競合の結果生じるものと思われる。飽和水素濃度におけるカリウム化合物 $C_8KH_{0.67}$ では格子エネルギーの大きな低下が見られる。飽和水素濃度においては、構造変化を経て、Fig. 7 に示す様な第 2 ステージ型構造となり、電荷移動を通して、イオン結合により強く結合した $K^+-H^--K^+$ のサンドイッチ原子層が生成し、この原子層は大きな有効質量を持つ。格子エネルギーの低下は、このことにより生じるものと思われる。

第 2 節で述べた C_8K の超伝導は、水素の吸収により影響を受ける^{16), 18)}。低水素濃度では超伝導転移点 T_c は上昇し、 C_8K の $T_c = 0.15 \text{ K}$ より $x = 0.19$ で $T_c = 0.22 \text{ K}$ とな

る¹⁷⁾。水素濃度を増し、第2ステージ型構造となる飽和水素濃度 $x \sim 0.67$ では、超伝導は消失してしまう。低温熱容量から得られる電子状態密度 $N(E_F)$ は、Fig. 9 に示す様に、水素濃度の増加に伴い減少する。したがって、(6)式より、 T_c を低下させる働きをする。デバイ温度 θ_D は、低水素濃度で上昇する傾向を持ち、 T_c を上昇させる働きをする。低温熱容量の実験結果を総合すると、低水素濃度 ($x \sim 0.19$) での超伝導転移点 T_c の上昇は、 θ_D の上昇のみならず、電子-格子相互作用 (λ) の増加によって説明される。一方、飽和水素濃度では、Fig. 9, 11 に示す様に、 $N(E_F)$ 、 θ_D とともに T_c を低下させる。理論的結果によれば¹⁹⁾、アルカリ金属-グラファイト層間化合物の超伝導の出現には、 π 電子、アルカリ金属の s 電子の共存が必要とされている。 $x \sim 0.67$ においては、 $N(E_F)$ 、 θ_D の低下のみならず、アルカリ金属の s 電子に帰属される伝導電子のなくなること、超伝導消失に関係あるものと思われる。

4. アクセプター型グラファイト層間化合物

アクセプターがグラファイト層間にインターカレートされた層間化合物も $\text{Br}^{-20)}$ 、 $\text{HNO}_3^{21)}$ 、 $\text{SbCl}_5^{21)}$ 、 FeCl_3 等の遷移金属塩化物^{22), 23)} 等の層間化合物について、低温熱容量の測定が行われている。これらの実験から、電子比熱、格子比熱の挙動が解析されているが、第2、第3節で述べたドナー型化合物と異なった挙動を示す。アクセプター型化合物においては、電荷移動はグラファイトからアクセプターへ起り、金属的電導を担うキャリアーはグラファイトの π 電子帯に帰属された正孔であり、層間にあるアクセプターには伝導電子は存在しない。したがってアクセプター型化合物は、グラファイト層上に伝導担体の存在する二次元金属と考えられる。電子比熱係数 γ の値は一般的に小さく、たとえば、 SbCl_5 層間化合物で $0.03 \sim 0.06 \text{ mJ/mol K}^2$ ²¹⁾ 程度であり、ドナー型化合物に比べて、電荷移動量が小さいことが示唆される。また、格子比熱の温度依存性は、低温 ($T \leq 3 \text{ K}$) では三次元デバイ型格子振動に従った T^3 の温度依存性を有するが、それ以上の温度では、ドナー型化合物と異なり、 T^2 の温度依存性を持つ。この温度依存性は、二次元デバイ型格子振動の特徴であり、アクセプター型グラファイト層間化合物は電子構造のみならず、格子振動の挙動も二次元的性格が強いことを示している。

また、アクセプター型層間化合物の中には、遷移金属塩化物系の様に、3d 電子の磁性による磁気比熱の現われるものが存在する^{22), 23)}。Fig. 12 に、第2ステージ FeCl_3 グラファイト層間化合物の磁気比熱の温度依存性を示す。Fe の 3d 電子はスピン $S = 5/2$ を持ち、Fe は磁気

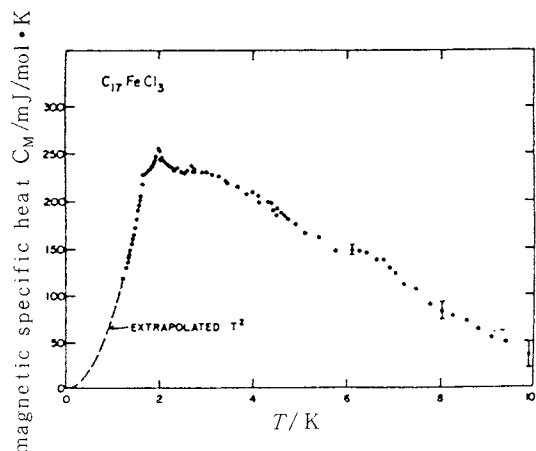


Fig. 12 The magnetic specific heat of the stage-2 FeCl_3 -intercalated graphite, $\text{C}_{17}\text{FeCl}_3$. (Onn *et al.* 1982).

イオンとして、グラファイト層間の二次元面内で互いに交換相互作用で相互作用する二次元反強磁性体である。磁気比熱は約 2 K にピークを持ち、この温度が常磁性から反強磁性状態への転移点と考えられる。しかしながら、 $T = 0 \text{ K}$ から転移点までの比熱から見積られる磁気エントロピーは、Fe の磁気モーメントが常磁性から完全な反強磁性状態となる場合の 20% 程度である。このような不完全な反強磁性転移は二次元磁性体としての特徴の一つの原因であり、また、グラファイト層間の FeCl_3 の作る格子が乱雑が大きく、スピン・ガラスの生じている可能性もある。

5. 終わりに

低温熱容量の測定によって得られる情報は、グラファイト層間化合物の電子構造、格子振動、磁性、超伝導等の解明に有用なものである。グラファイト層間化合物は二次元金属性を持つ典型的な系であり、その基礎物性の評価は低次元電導体の物性研究に重要なものであり、低温熱容量測定はその為の有力な手段となってきた。本総説において紹介したドナー型およびアクセプター型グラファイト層間化合物の研究は、この分野の熱容量研究の一部であるが、典型的な研究の例である。グラファイト層間化合物の低温熱容量の研究は、電気伝導度等の物性量に比べて少なく、体系的な熱的性質の把握の為には充分ではない。今後、グラファイト層間化合物の様々な物質系についての低温熱容量測定により、物性のより体系的で詳細な理解が進むものと思われる。

文 献

- 1) M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
- 2) N.B. Hannay, T.H. Geballe, B.T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. MacNair, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 225 (1965).
- 3) Y. Koike, H. Suematsu, K. Higuchi, S. Tamura, *Solid State Commun.* **27**, 623 (1978).
- 4) M. Kobayashi, T. Enoki, H. Inokuchi, M. Sano, A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2359 (1985).
- 5) P. Delhaes, J.-C. Rouillon, J.P. Manceau, D. Guérard, A. Hérol, *J. Phys. Lett.* **37**, 127 (1976).
- 6) U. Mizutani, T. Kondow, T.B. Massalski, *Phys. Rev.* **B17**, 3165 (1978).
- 7) M.G. Alexander, D.P. Goshorn, D.G. Onn, *Phys. Rev.* **B22**, 4535 (1980).
- 8) M. Suganuma, T. Kondow, U. Mizutani, *Phys. Rev.* **B23**, 706 (1981).
- 9) T. Enoki, M. Sano, H. Inokuchi, *Phys. Rev.* **B32**, 2497 (1985).
- 10) T. Inoshita, K. Nakao, H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1237 (1977).
- 11) 井下らの提案した C_8M の電子構造については、s 電子帯での伝導電子の有無、層間電子状態、アルカリ金属とグラファイトの電子の混成等についての論争があり、結着した結論が得られていない。
- 12) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Proc. Roy. Soc. London* **A333**, 51 (1973).
- 13) M. Colin, A. Hérol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1982 (1971).
- 14) T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *Phys. Rev.* **B35**, 9399 (1987).
- 15) S. Miyajima, T. Chiba, T. Enoki, H. Inokuchi, M. Sano, *Phys. Rev.* **B37**, 3246 (1988).
- 16) M. Sano, H. Inokuchi, M. Kobayashi, S. Kaneiwa, I. Tsujikawa, *J. Chem. Phys.* **72**, 3840 (1980).
- 17) S. Kaneiwa, M. Kobayashi, I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2375 (1982).
- 18) K. Suzuki, I. Tsujikawa, M. Kobayashi, H. Inokuchi, Y. Oda, A. Sumiyama, H. Nagano, Y. Kimishima, *Synth. Metals* **12**, 389 (1985).
- 19) R. Al-Jishi, *Phys. Rev.* **B28**, 112 (1983).
- 20) U. Mizutani, M. Suganuma, T. Kondow, *Solid State Commun.* **43**, 303 (1982).
- 21) U. Mizutani, M. Ichikawa, K. Ando, T. Kondow, *Synth. Metals* **12**, 347 (1985).
- 22) D.G. Onn, M.G. Alexander, J.J. Ritsko, S. Flandrois, *J. Appl. Phys.* **53**, 2751 (1982).
- 23) M. Shayegan, M.S. Dresselhaus, L. Salamanca-Riba, G. Dresselhaus, J. Hermans, J.-P. Issi, *Phys. Rev.* **B28**, 4799 (1983).