

C₂₄Rbの incommensurate 構造

阪大基礎工 山田寿定

内貴唯八

§1. Introduction

グラファイト層間化合物の性質を構造的側面から見た時の重要な問題は、インターカラントの秩序化に関する相転移現象である。特にオ2ステージ以上のアルカリ金属層間化合物は、次の点で本質的興味がある。一層あたりの分子式はC₂₄Mであり、アルカリ金属の2次元最密構造(三角格子)は、グラファイトの格子定数を単位として、 $\sqrt{6} \times \sqrt{6}$ の格子定数をもつことになるが、これは本質的に下地に対して incommensurate である。即ち高ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物は、2次元での 'devil's staircase' の問題を提示する。

単結晶を用いた C₂₄M (M: K, Rb, Cs) の構造的な研究は既になお多くなされている。^{1,2,6)} 結果をまとめると、表1のようになり統一された結論を与えていない。

我々は、C₂₄Rb について、(9×9)の大きい単位胞を仮定して、ひとつの plausible な構造モデルを構成し、略、実験結果を説明することに成功したので報告する。

sub-stance	structural characteristics	nominal chem. comp.	authors
C ₂₄ K	IC: $ k_0 = 0.428, \phi = 7.5^\circ$		Mori et al. ¹⁾
C ₂₄ Rb	C: $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ($ k_0 = 0.376, \phi = 19.1^\circ$)	C ₁₄ M	Kambe et al. ²⁾
	C: 9×9 ($ k_0 = 0.40, \phi = 14^\circ$)	C ₂₄₆ M	Yamada et al. ³⁾
	C($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) + discomm.	C ₁₂ M	Clark et al. ⁴⁾
C ₂₄ Cs	IC: $ k_0 = 0.393, \phi = 14.8^\circ$	C ₁₂ M	Clark et al. ⁵⁾
	C: 9×9 ($ k_0 = 0.40, \phi = 13.9^\circ$)	C ₂₄₆ M	Parry ⁶⁾

§2. 実験

(i) T > 165K, a*b*面内: Precession 写真上 (000) 逆格子点、および {100} 逆格子点のまわりヒリング状の散漫散乱が観測された。

(ii) T = 120K, a*b*面内: リング状散漫散乱が消え、これと同じ半径をもつ12コのサテライト反射にかわった。サテライト反射を与える波数は、

$$|k_0| = 0.40 |a^*|, \quad \phi = 14^\circ$$

で、C₂₄K, C₂₄Cs の値に大体一致する。又この主サテライトの間に更に弱い副サテライトも観測した。(図1参照) 注意すべきことは、図示したようにこれらのサテライトは、9×9の単位胞で index がつけられることである。

(iii) T = 120K, C*方向: HOPG を用いた Suzuki⁷⁾ の結果と一致する。即ち、サテライトは2種類に分かれ、 $l = 3n$ に最大強度をもつもの、 $l = 3n \pm 1$ に最大強度をもつものに分かれる(図3参照)

(iv) サテライトの温度変化: サテライト強度は、T = 165K で通常の2次元相転移の秩序変数の振舞いのように消滅する。又 C₂₄Cs の場合とことなり、 ϕ の温度変化は観測されなかった。

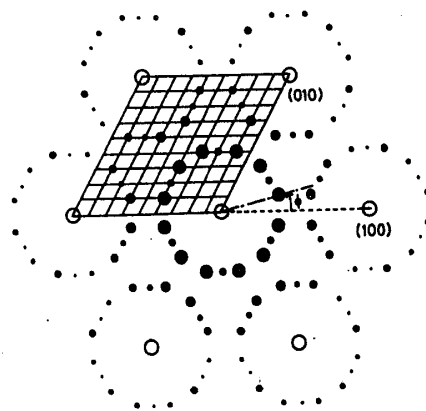


図1. 細線の net は、(9×9)の単位胞の逆格子。

§3 モデル構造の構成

これらの実験結果を説明するために、次のようにモデル構造をつくり上げた。

(i) 'interacting sublattices' concept: 一般に互に貫通し合っている2つの独立な副格子を考え、それらの間に相互作用を'switch on'したと考える。簡単のためにA格子は充分かたく、変形しないとすると、B副格子は、B原子間相互作用 V_{BB} と、AB間相互作用 V_{AB} の相対的大きさに応じて変形を受けることになる。

(ii) registered structure: 当面の問題では、A: グラファイト格子、B: Rb格子であり、 $V_{AB} \gg V_{BB}$ の極限であるとする。従ってRb副格子は理想的な構造から最寄りのグラファイトのつくるhexagonの中心にregisterされた構造が安定となる。

(iii) Rbの理想格子: 実験結果によれば、全系は (9×9) の大きな単位胞を構っている。一方、Rb副格子は $\sim \sqrt{6} \times \sqrt{6}$ の六方格子であると考えられる。これらは'理想的な'Rbの副格子の単位胞ベクトルが、

$$3a' - b' = 9a, \quad a' + 4b' = 9b$$

をみたしているとする、都合よく説明される。即ち、上式からRb副格子は、

$$a' = \frac{36}{13}a + \frac{9}{13}b, \quad b' = -\frac{9}{13}a + \frac{27}{13}b$$

を単位とする六方格子となる。(図2の破線で見られる) この時、

$$|a'| = 2.49|a| \sim \sqrt{6}|a|$$

$$\phi' = 13.89^\circ \quad (\phi' \text{は } a \text{ と } a' \text{ の間の角度})$$

である。 ϕ' が主サテライトの回転角 ϕ に一致することに注意する。一方、理想格子のC方向への積層順序は、Suzukiら⁷⁾に従って'ABC' stackingと考える。

(iv) モデル構造: 一旦理想的副格子が仮定されれば、これから(ii)の考えに基づいて実際の構造を定めるのは簡単で、Rbを理想的配置から最寄りのhexagonの中心まで変位させればよい。ただし偶然に、あるいは対称性から隣接するhexagonの丁度中間にある時は、統計的に両方の位置に振り分けられるものとする。

(v) こうして得られたのが図2の構造である。このモデル構造の正当性をしらべるため、この構造による回折パターンを計算した結果が図3に示されている。副サテライトの存在をふくめて実験結果をよく説明している。

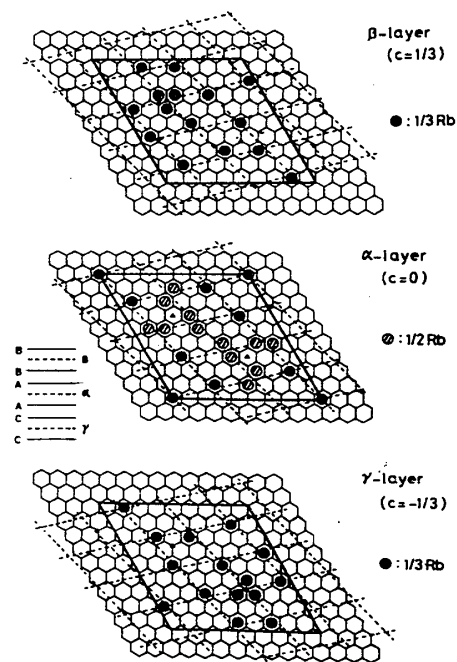


図2 提案したモデル構造。破線は理想的な六方格子。一部統計的に振り分けられた原子を含んでいる。

§4. Discussions

提案した構造は、モデルの単純なわりには、よく実験結果を説明していると思う。

(i) モデルの精密化

更にモデル構造を精密化するには、このモデルで使

用した次の仮定をはずすことが必要である。

(a) 「rigid なグラファイト格子」の仮定

(b) 「 $V_{AB} \gg V_{BB}$ 」の仮定

条件 (a) をゆるめると、グラファイトの変位が生ずる。

この変位のモードは、L-モードで、

$$U_c = \sum_{i=1}^3 U_i e_i (e^{i K_{0i} \cdot r} + c.c.), \quad e_i \perp K_{0i}$$

と予想される。⁴⁾

条件 (b) をゆるめると、Rb は hexagon の中心まで変位せず、エネルギー極小の条件からきまるある適当な位置まで変位する。これらの精密化を行うには、更に詳しいサテライトの強度測定が必要である。

(ii) discommensuration: (9x9) 構造の起源

最近 Clarke ³⁾ は $C_{24}M$ の構造を、 $C: (\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1$ の基本構造に discommensuration が導入されたものと考え、ドメイン size $l \sim 40A$ の構造を提案した。

この立場に立って考えると、我々の (9x9) 構造は次のように理解される。 domain の

2次元 'devil's staircase' の考えに従って、理想的な Rb 副格子の方向、大きさ、およびドメイン境界の方向は、次の条件式からきまる。

$$n \{ \sqrt{b} e_0 - \sqrt{a} e \} = \{ a \}, \quad \{ a \}: \pm a, \pm b, \pm(a-b)$$

ただし、

$2n$: 理想格子で測ったドメインの size ([100] 方向)

e_0 : 理想格子の単位ベクトル

e : commensurate 格子の単位ベクトル

であり、ドメイン境界の方向は、ベクトル $\{ a \}$ に垂直となる。この式から、

$$n = 3.732$$

$$\phi_0 = 14.9 \quad (\phi_0: a \text{ と } e_0 \text{ の間の角度})$$

又、ドメインの大きさは、 a を単位として [100] 方向で

$$\frac{C_{12,46}M \text{ での } a}{\sqrt{7}} = \sqrt{7} \cdot 3.732 \cos(60^\circ - 14.9^\circ) = 7.46$$

となり、我々の (9x9) 構造によく合致する。即ち、我々の構造を、 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1 + \text{discommensuration}$, discomm. 1 目の距離 $9a$ と特徴づけることができる。

Reference

- 1) M. Mori, S.C. Moss, and Y.M. Jan: Private Commun.
- 2) N. Kambe, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Phys. Rev. B21(1980), 3491.
- 3) Y. Yamada, T. Watanabe, I. Naiki and T. Kiichi: Physica B+C 105 (1981) 273.
- 4) R. Clarke, J.N. Gray, H. Homma and M.J. Winokur: private commun.
- 5) R. Clarke, N. Caswell, S.A. Solin and P.M. Horn: P.R. Lett. 43 (1979) 2018
- 6) G.S. Parry: Physica B+C 105 (1981) 261
- 7) M. Suzuki et al.: J. Phys. Soc. Japan, 49 (1980) 671
- 8) M. Suzuki, H. Ikeda, H. Suematsu, Y. Endoh and H. Shiba: Physica B+C 105 (1981) 280.

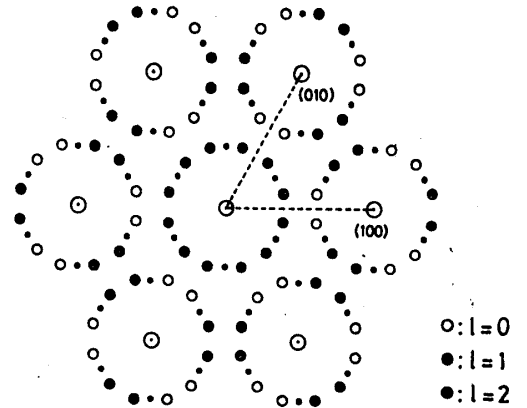


図3 モデル構造に基づく強度分布
主サテライトの C^* 方向の強度分布、
および副サテライトの出現を含めて
略、定性的に実験結果を説明する。