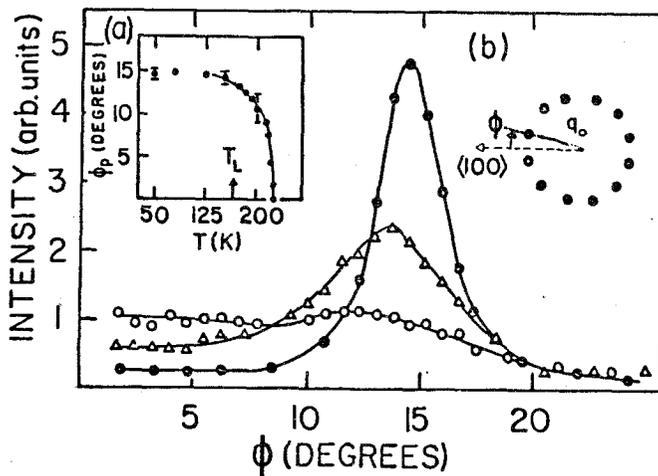


2nd stage GIC における Orientational Ordering

東北大.工. 宮崎博司, 渡辺剛, 堀江忠児

【Introduction】

graphite は典型的な層状物質であり, 共有結合により形成された carbon 層が相互に弱い van der Waals 力により結ばれている。graphite を alkali metal vapour 等にさらすと alkali atom は層間に侵入し, 層を形成する。この層を intercalant 層と呼ぶ。この様にして作られた物質を graphite 層間化合物 (GIC) と呼ぶが, その化学組成は C_nM or C_mM である。(nは整数) GIC は各種の興味深い物性をもっているが, staging や面内の秩序-無秩序転移, また超伝導等はその最たるものである。



左図は 2nd stage の $C_{24}C_8$ で観測された C_8 層に関する X線回折 pattern の解析結果である。50K < T < 165K で, C_8 層が carbon 層に対して $\pm 14^\circ$ 回転した三角格子を形成している事を示す data の一部である。この回転は $T > 165K$ で急速に smear out して

しまい, C_8 層は liquid crystal or disordered state となる。本研究ではこの秩序-無秩序転移を解明する出発点となる, 14° 回転した状態の原因を理論的に求める事を目的とする。

【Approach】

intercalant 層は三角格子を形成しており, その格子定数 d_I は 6.02 \AA , 一方基層の carbon の格子定数 d_G は 2.47 \AA であり, その比 $d_I/d_G = 2.44$ は非整数である。従って両層は不整合の状態となっている。このような不整合状態

は, grafoil に吸着された稀 gas の単層においても見出されており, 稀 gas 層は, 基層に対してある角度回転した状態が安定となっている。この現象に対する理論的説明では, 稀 gas 層の格子振動が重要な役割りを果たす事が指摘されている。我々は, この稀 gas 層の回転に対する理論を拡張し, Cs 層の回転を説明する事を試みる。但し拡張に際しては GIC の特殊性, 即ち intercalant 層が graphite の内部に周期的に配列している事を考慮し, intercalant 層と carbon 層の両者の格子振動を同等の立場で取り扱う事にする。

[[Model]]

Model Hamiltonian は, 三角格子を形成した intercalant 層 & graphite 層の virtual phonon Hamiltonian H_I と H_G , & U の相互作用 H_{int} で構成される。相互作用については, Cs atom が charge を carbon に transfer している事を考慮して screened Coulomb + Born-Mayer とし, 両層の atom の displacement について双一次まで展開する。この展開に際しては, 近似的に l -mode 同志, t -mode 同志の couple を考慮した。かくして得られた Hamiltonian は次の様になる。

$$H = \sum_{\mathbf{q}, j} E_j(\mathbf{q}) [A_j^\dagger(\mathbf{q}) A_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}] + EMDW.$$

$$\text{但し } EMDW = - \sum_{\mathbf{q}, j} |g_j(\mathbf{q})|^2 / E_j(\mathbf{q}) \quad (1)$$

$$g_j(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{G}, \pi} \delta_{\mathbf{G}+\mathbf{q}, \pi} \{ [\mathbf{G} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q})] U(\mathbf{G}) \alpha(\mathbf{G}, \mathbf{q}) + [\pi \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q})] U(\pi) \beta(\pi, \mathbf{q}) \} \quad (2)$$

ここで \mathbf{G}, π は carbon & intercalant layer の逆格子ベクトル, $\mathbf{e}_j(\mathbf{q})$ は coupled phonon の polarization vector, $E_j(\mathbf{q})$ はその energy, また $U(\mathbf{q})$ は相互作用 potential の Fourier 変換で α, β は unimportant factors.

(1) 式の EMDW は次の様な意味をもつ。一般に言て intercalant & carbon atom は互いの相互作用のために stable position が変化ある。

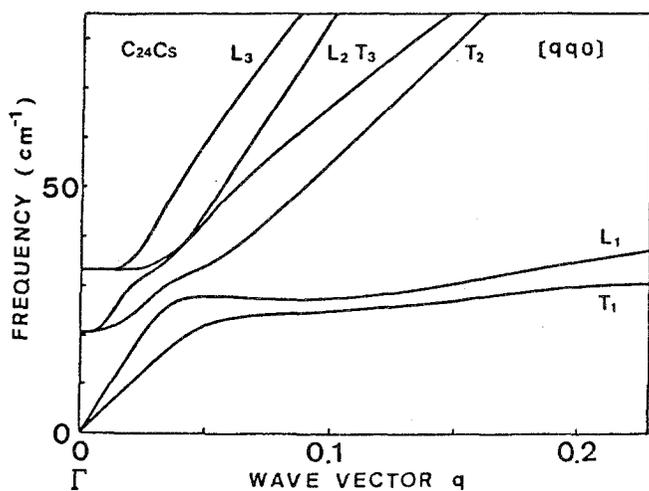
この static な modulation は, その空間的変調波数 \mathbf{q} で識別され, 波数 \mathbf{q}

の MDW (mass density wave) がたまた状態と言われる。MDW がたまたは (1) 式の符号でわかる様に energy は得とるが、どの様な MDW がたまたは (2) 式の δ 関数により制限される。また、その寄与は energy の低い branch の phonon に関連する MDW であり、大きくなるが、polarization と θ 、 π の内積が小さくなるは寄与は小さくなる。即ち low energy の L_1 phonon branch が重要となる。

MDW の energy E_{MDW} は carbon 層と intercalant 層の回転角 θ に依存する。また、この他に格子定数の比 $\alpha = d_1/d_2$ にも依存する。この事は (2) 式中の内積 $[\theta \cdot e]$ と $[\pi \cdot e]$ が示明されている。MDW が何故たまたは格子の不整合性に由来する。格子が不整合であるために、各 atom は安定臭へ向って少しずつ変位する。この変位が MDW の状態である。

【Phonon Dispersion】

前節で示した様に今の問題では intercalant 90° carbon layer の phonon が重要な役割りを果たす。即ち今の問題では出発点とする両層の virtual phonon dispersion が重要となる。本研究でのこの phonon の分散

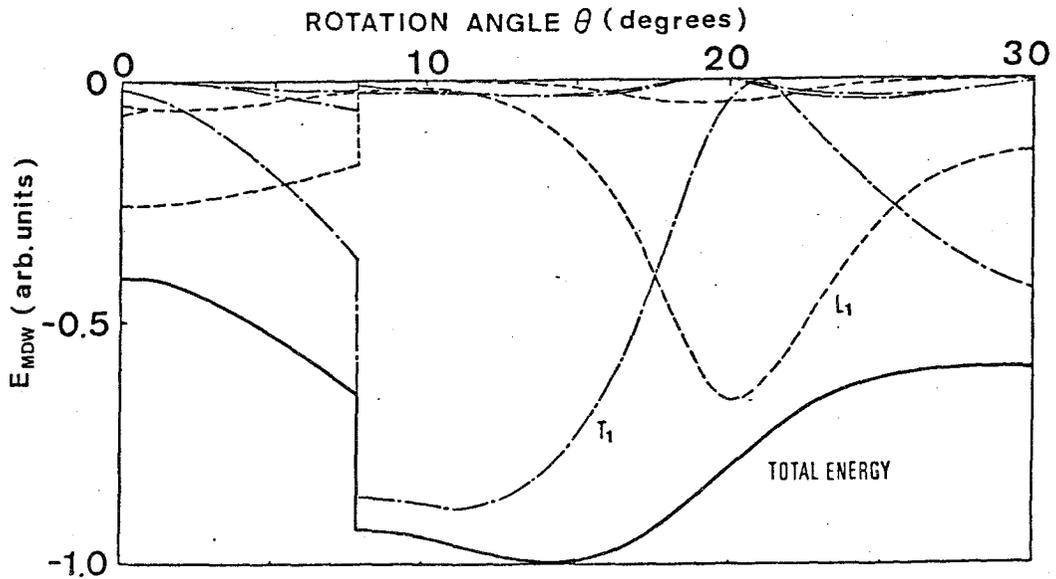


関係は次の様な physical を議論に従って model 化した。

(1) carbon 層の acoustic phonon は L_1 、 T_1 を異方性を示すので、これを正弦補向し取り入れた。

(2) 2nd stage の構造を取り入れるために C 軸方向での 1:1 次元 (mode) を用いて Γ 点での frequency

を定めた。この時 2 つの mode があられるが、下は graphite の fold におも、上は intercalant の phonon である。この virtual phonon の dispersion をもとに diagonalize した phonon の dispersion relation $E_j(q)$ を上に示す。



【Results】

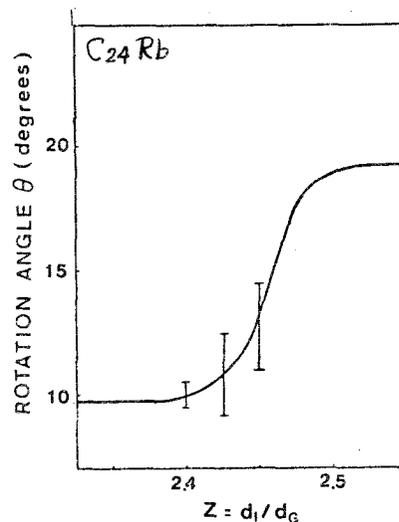
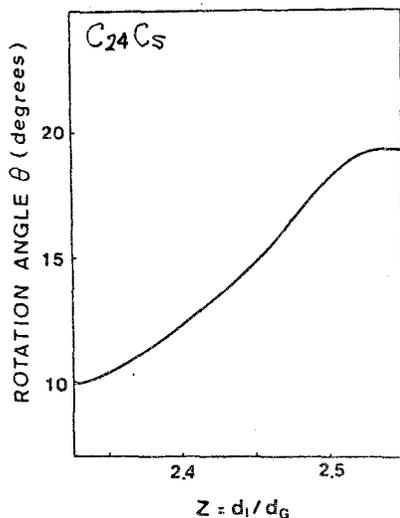
以上の model に基いて MDW の energy を角度 θ の関数として求めたものが上図である。但し $\Sigma = dI/dq$ は 2.44 ととてある。EMDW は rotation angle $\theta = 14^\circ$ に極小を持ち、実験の結果と一致する。

各 phonon branch の中で EMDW に対して最も大きな寄与をするのは $L1$ と $T1$ branch である。 $L1$ は $\theta = 19.1^\circ$ に minimum を持つ。実際この角度においては graphite の \vec{G}_0 と intercalant の \vec{c}_3 が同一方向に並ぶ。MDW の q はこれらの vector と平行になるため内積が最大となる。この角度に対しては $T1$ mode の polarization vector は \vec{G}_0 or \vec{c}_3 と垂直になるため $T1$ mode の寄与は 0 となる。 $T1$ mode の寄与は、 19.1° から EMDW の minimum を与える方向に作用する。この議論までは、graphoite 上の稀 gas 層の回転に対する理論と同じであるが、 $T1$ mode が極小を与える方向に関しては、稀 gas に対する理論では、大小いずれの方にも対称となる。即ち稀 gas 層の回転に対する理論では、 19.1° を中心に左右対称に極小が出てしまう。今の場合はこの対称性は graphite 層の変形も考慮する事でさける事ができた。MDW の極小は本質的には縦波と横波の strain energy の比により決定されるため、稀 gas の場合は稀 gas 層の phonon のみを考える必要はない。

GICの場合, MDWが *intercalant* と *graphite* の両者により構成されてい
ることを反映してこの様子は非対称な結果があらわれる。尚 19.1° の意味は
 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ という *commensurate structure* に対応している。但しこの場合の
stoichiometry は $C_{28}M$ となり GIC の場合とは異なる。GIC ではこの様な *stoi-*
chiometry は observe されていない。

計算は他の 2nd stage GIC に対しても為された。その結果 $C_{24}Rb$ では $\theta \sim$
 12° にまた $C_{24}K$ では $\theta \sim 8^\circ$ に *minimum* があらわれた。然しなからこの場合
minimum の近傍は平坦であり $C_{24}Cs$ 程のはよりした極小にはならない。

既に『Model』の所で触れた様に回転角 θ は *intercalant* 層と *gra-*
phite 層の格子定数の比 $Z = d_I/d_G$ にも依存する。下の図は $C_{24}Cs$ と $C_{24}Rb$ に
対して EMDW の極小を与える θ を Z の関数として plot したものである。 $C_{24}Rb$ の
縦線は極小の近傍の *flat region* の幅かりを与えるものである。11すみの場合
も Z の増加と共に θ は 19.1° に近づく傾向にある。 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ に対応
する Z は 2.63 程度であるが既に Z が 2.5 程度で θ は 19.1° に極めて近
い値を示す。またここでは示さなかったが極小の *energy* 値も Z の増加と共に負
の方向へ増加し始める。 Z を 2.44 から 2.5 程度とすることは *uniform* な組成からの
ずれを意味するので、全体の組成が $C_{24}M$ と一定であるを考慮すれば *domain*
構造を考える事に対応する。実際 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ の *domain* 構造を取り入れた



diffraction pattern の解析もあるが、我々の理論を domain 構造に結びつけて
応用するためには commensuration energy と domain boundary energy
の評価が必要だ。現段階では domain 構造の可能性を示唆する位にと受け
とめるべきであろう。

[[References]]

R. Clarke et al. *Phy. Rev. Lett.* 43 2018 ('79), 47 1407 ('81)

H. Suematsu et al. *Synthetic Metals* 2, 133 ('80)

A.D. Novaco et al. *Phys. Rev. Lett* 38 128 ('77)

J. P. McTague et al. *Phy. Rev.* B19 5299 ('79).