

黒鉛層間化合物における2次元融解転移

東京大学理学部 寿栄松宏仁、目時直人

黒鉛層間化合物 (GIC) では、黒鉛層間に挿入された2次元原子層は、低温では整合または不整合の秩序構造を持つが、高温では融解し、いわば2次元自由度を持つ液体に転移する。ここで、黒鉛層自身は溶解せず層間原子に対する枠組みを作る。この様な2次元系の融解現象は、Nelson および Helperin 等によって議論されており、[1] 下地ポテンシャル U_S がないか、または U_S が面内で完全等方的であり連続対称である場合には、固体相と液体相の間に新たに "hexatic fluid" と称する並進対称性は持たないが原子の結合方位に関する相関は長距離に及ぶ特異な液体相が存在し、この hexatic phase への相転移は2次相転移となることが指摘されている。相関関数は距離のべき関数的に減衰する。

現実の下地は完全な連続対称ではありえず、 U_S の影響を受けるが、不整合格子の場合には実質的に U_S の効果が小さい系であるとみなせる。不整合格子では、格子の回転や並進移動に対して下地ポテンシャルの利得損失がほとんどないからである。

一方、整合格子では、格子が下地に対しある特定の方位または位置にあるとき下地ポテンシャルの利得が大きく、系としての対称性が低下する (有限の symmetric breaking field)。整合格子では、ポテンシャル極小の配置が q 種縮退しており、" q -状態 Potts 模型" に相当する。2次元三角格子系 Potts 理論によると、 $q \leq 4$ にたいし2次転移となり、 $q > 4$ では1次転移となり (第1図)、 $q = 4$ はちょうどこの1次-2次転移間のきわどい境目にある。一方、3次元系では $q = 3$ が1次と2次の境目となり、最近の研究結果によれば $q \geq 3$ で1次転移となる。[4]

1 整合格子相の融解

(a) (2x2) 構造の融解

ステージ1 アルカリ金属 K [2] および Rb 化合物 [3] では、(2x2) 整合構造固体相から、高温で液体相に転移する。Rb 化合物の X 線回折による臨界現象の研究では、種々の臨界パラメータは融解点 $T = T_m$ で連続的な変化を示している [3]。第2図は Rb の2次元格子の (100) X 線回折スペクトルの温度依存性を示す。図 (a) は散乱ベクトルの動径成分 q_a 依存性であり、(b) は角度方向成分 q_θ 依存性である。高温 ($T \gg T_m$) では、(100) ブラッグ点を中心に q_a 及び q_θ の両方向に幅の広い散漫散乱 (ローレンツ型) が観察される。こ

これは短距離相関を持つ液体であること、及びその相関が固体相と同じ対称性の相関を持っていることを示している。 T_m に近づくと、ピーク波数 q_0 は増加し、固体相のそれに近づき、 $T = T_m$ で完全に一致する。 q_0 は近似的には原子の面内密度に相当するため、 T_m で密度の不連続がないことを示している。線幅は T_m に近づくと急激に減少し、 T_m で固体を特徴づけるブラッグ散乱が現れる。こうして高温で2次元的に等方的な液体であったRb原子層が、黒鉛下地の(100)方向に優先方位を持つ(2x2)構造に連続的に転移することがわかる。線幅から求められた相関距離 ξ_a 及び ξ_θ は第3図に示すように $T = T_m$ で発散的に増大する。厳密には、しかし、 ξ_a 及び ξ_θ は T_m で有限にとどまり、小さなしかし有限の1次転移ギャップが存在することを示している。

いままでは、暗に面内の相関だけが重要であるとしてきたが、 T_m にごく近い温度では、面に垂直方向(c軸)の相関距離 ξ_c も増大し ξ_a と同程度に成長し、2次元から3次元相互作用系へのクロスオーバーが生じる。ステージ1ではアルカリ金属原子層の層間距離が短くc軸方向の相互作用は無視できないからである。また、 $T < T_m$ における固体相の秩序はブラッグ散乱の積分強度 $I(100)$ で表されるが、第3図に示す様に T_m で連続的に成長し、昇温及び高温に対してヒステリシスを持たない。秩序パラメータの臨界指数($\beta : I(100) \propto (1 - T/T_m)^{2\beta}$)は、 $\beta = 0.30 \pm 0.06$ と測定され、3次元相互作用系に期待される値[4]にほぼ等しい。

ステージ1では、Rb格子の面内単位胞は(2x2)の大きさであり、Rbは4つの等価な整合位置を占めることができ、 $q = 4$ に相当する。3次元の4状態Potts模型に対するモンテカルロ計算[5]によると、系のエネルギーは T_m 近傍では連続的に変化し比熱の発散的なピークを与えるが、 T_m に小さな1次転移のエネルギー不連続を示すことが明らかにされている。計算から求められた臨界指数($\nu : \xi \propto (T/T_m - 1)^{-\nu}$)は、 $\nu = 0.33 \sim 0.52$ であり、一方、実験は、 $\nu_a = 0.24 \pm 0.04$ 、 $\nu_\theta = 0.34 \pm 0.04$ である(図の実線)。これらの計算結果はRb化合物の実験をよく再現しているといえる。

ステージ1 Rb及びK化合物における整合格子相の融解は、第1図における $q = 4$ 、 $D = 3 \rightarrow 2$ の1次 \rightarrow 2次転移のきわどい位置にあり、強い2次転移的性格がPottsモデルからも示唆される通りである。

(b) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ および $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 構造の融解

ステージ1 Li-GICは、Li原子層が秩序相の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 面内構造から液体相に転移する。この融解は、著しい前駆現象を伴うが、1次転移である。[6] $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は、3D-3

状態 Potts 模型に相当し、理論的には 1 次転移となることが最近の研究で明らかにされている (第 1 図)。一方、面内構造が $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ である高ステージ・カリウム化合物 ($S > 6$) では、明瞭な 1 次転移である。[7] 層間の相互作用も小さく 2 D-7 状態 Potts 模型に相当し、理論的にも 1 次転移と求められている。この様に GIC における整合格子相の融解は、三角格子 Potts 模型の最も格好の対象物質であるといえる。

2 不整合相の連続融解

不整合構造を持つ高ステージのアルカリ金属や、臭素、 SbCl_5 等の黒鉛化合物では、これらの層間物質層の融解が連続的となる場合が観測されている。これは高ステージ化合物ではステージ 1 化合物に比べ、層間の相互作用が弱く、より 2 次元系に近いこと、低温秩序相が不整合構造を構造を持つため下地の影響が小さいためである。

典型的な例として、ステージ 3 K-GIC の融解 [8] は、 $T_m = 190\text{K}$ 以上では短距離相間を持つ液体であるが、温度の下降とともに面内秩序が成長し、約 110K で 2 次元秩序が完成する。秩序パラメタばかりでなく面内相関距離も T_m で連続的な変化を示し、連続的融解を示している。この低温秩序相はドメイン変調構造 (Discommensuration Domain) を持つ。ドメイン変調構造における融解は、一種の転位であるドメイン壁の連続的な増殖によって生じるものと考えられる。

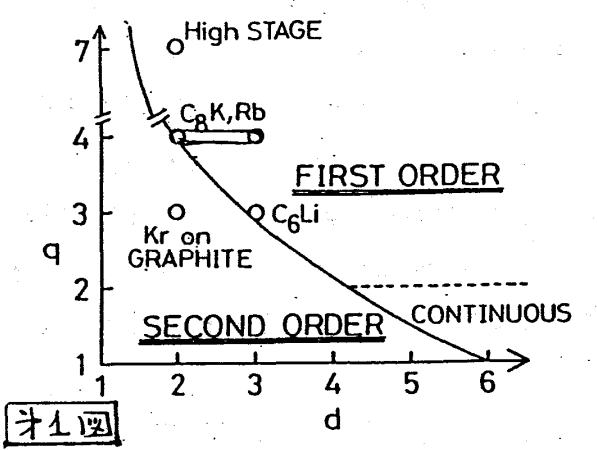
ここで興味深いことは、K 格子の方位が温度とともに黒鉛格子に対し回転することである。K 格子定数の温度変化により U S のエネルギー最低となるよう優先方位角が変化するためである。多くの単原子吸着ガス系で観測されている現象と類似である。

さらに面白いことは層間の 3 次元秩序が上述の面内 2 次元秩序の融点では現れず、更に低温になって初めて出現することである。層間方向の 3 次元秩序は、約 130K 以下で出現し始める。則ち $T_m = 190\text{K}$ と 130K の温度領域では 2 次元秩序だけが存在する。ステージ数が余り大きくない化合物ではこのように次元のクロスオーバーを示し、層内及び層間相互作用の大きな違いによって相転移に次元的な序列が存在することは大変興味深いことである。

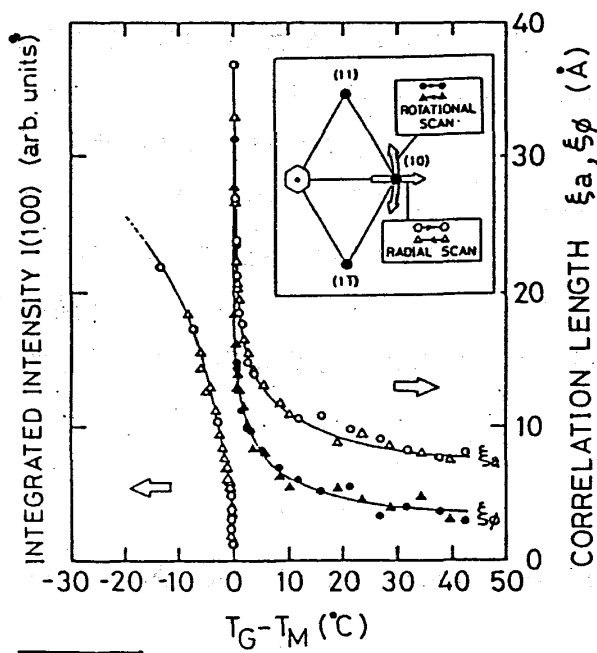
文献

- 1) P.R.Nelson and B.I.Halperin, Phys. Rev. B19(1979),2457, A.P.Young, Phys. Rev. B19(1979),1855.
- 2) H.Minemoto and H.Suematsu, Synth. Met. 12(1985),33.

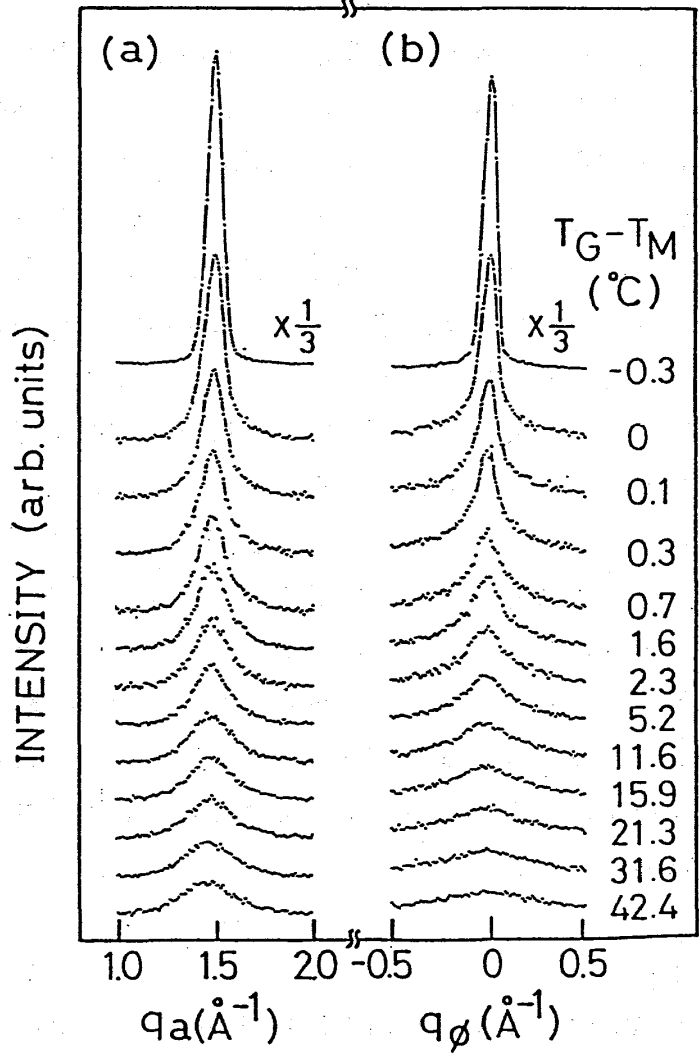
- 3) N.Metoki and H.Suematsu, Phys. Rev. B38(1988),5310.
- 4) F.Y.Wu, Rev. Mod.Phys. 54(1982), 235. Phase Transition and Critical Phenomena, edited by C.Domb and M.S.Green (Academic, London, 1983), Vol.3.
- 5) H.J.Hermann, Z. Phys. B35(1979),171.
- 6) J.Rossat-Mignod, A.Wiedenmann, K.C.Woo, J.W.Milliken, and J.E.Fisher, Solid State Commun. 44,(1982),1339.
- 7) M.E.Huster, P.A.Heiney, V.B.Cajipe, and J.E.Fischer, Phys. Rev. B35(1987),3311.
- 8) M.Mori, S.C.Moss, Y.M.Jan, and H.Zabel, Phys. Rev. B25(1982),1287.



才1図



才3図



才2図