

高ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の秩序化機構

阪大基礎工 山田安定 内貴唯八

§1 Introduction

第2ステージ以上のアルカリ金属グラファイト層間化合物は、一層あたりの組成式が $C_{12}M$ (M : アルカリ金属) とあらわされる。層間での M の配列が一樣な最密充填構造であるとする、組成式 $C_{2m}M$ であらわされる場合、一辺 $\sqrt{m}a$ (a はグラファイトの単位長) の三角格子となるので、 $C_{12}M$ では $(\sqrt{6} \times \sqrt{6})$ 構造となる。これは下地のグラファイトに対して不整合となるので、下地との相互作用を考えた時、基底状態でどのように配列されるかは興味のある問題である。現在迄に大きくわけて3通りの考え方が提起された。

- (i) $(\sqrt{6} \times \sqrt{6})$ 不整合構造を保つ。
- (ii) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ 整合構造をとる。
- (iii) $(\sqrt{6} \times \sqrt{6})$ 不整合構造でグラファイトの方が distort する。

最近、Clarke et al.¹⁾ は更に

- (iv) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ 整合構造で discommensuration が介在している。

という考えを提出し、 $C_{24}Cs$ で domain の大きさが $16a$ であるとした。又我々は前回の研究会で、 $C_{24}Rb$ においてもこの考えが適用でき、その時の discommensuration による domain の大きさは $9a$ であることを指摘した。今回は、現象論にもとづいて、高ステージグラファイト層間化合物で $[(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) + \text{discom.}]$ 構造の安定化する機構を理論的に説明し、実験結果と比較する。

§2 熱力学的取扱

アルカリ金属イオンの局所的な存在確率 (又は質量密度) $\rho(r)$ を熱力学変数にとり、系の自由エネルギー密度を次のようにとる。

$$f(\rho(r)) = a(r)\rho^2(r) + b(r)\rho^3(r) + \sum_i \psi_i^* G_i(-i\nabla) \psi_i(r), \quad i=1,2,3 \quad (1)$$

$$\rho(r) = \text{Re} \sum_i \psi_i(r)$$

$\psi_i(r)$ はアルカリ金属の質量密度波 (MDW) であり、グラファイトの対称性から等価となる3つの波、 ψ_1, ψ_2, ψ_3 の重ね合わせ (triple MDW) が秩序変数となると考えている。又下地の対称性を反映して、係数 $a(r), b(r)$ は

$$\begin{aligned} a(r) &= a_0 + a_1 \sum_{\mathbf{G}_i} e^{i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}} \\ b(r) &= b_0 + b_1 \sum_{\mathbf{G}_i} e^{i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2)$$

と仮定される。 $\mathbf{G}_i$ はグラファイト格子の基本逆格子ベクトルである。以下 Nakanishi and Shiba²⁾ の TaS_2 の CDW に関する考えに沿って議論を展開する。

先づ、3次の項の係数 b_1 が充分大きく、commensurability energy に主として寄与

する項であるとする。直ちに $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ 整合構造を安定化する傾向が生ずることがわかる。そこで $\psi_i(r)$ を、

$$\psi_i(r) = \phi_i(r) e^{iQ_i \cdot r} \quad (3)$$

とあらわし、 $\phi_i(r)$ は commensurate な波: $e^{iQ_i \cdot r}$ に対する振巾変調波と考える。従って $\phi_i(r)$ は空間的にゆっくりと変動する関数である。全自由エネルギーは、 $\phi_i(r)$ の関数として、

$$\begin{aligned} F &= \int f(\phi_i(r)) dr \\ &= \int \left[\sum_i \phi_i^*(r) A_i (Q_i - i\nabla) \phi_i + \frac{3}{4} b_0 (\phi_1 \phi_2 \phi_3 + \text{C.C.}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{8} b_1 (\phi_1^2 \phi_2^* + \text{cyclic}) + \text{C.C.} \right] dr \end{aligned} \quad (4)$$

とあらわされる。 ϕ_i に関する2次項につき次のことに注意する。この項は本来アルカリ金属イオン間の対相互作用の Fourier 変換をあらわす筈であるから、

$$A(Q) = A_0(T - T_c) + \beta(|Q| - |Q_0|)^2 \quad (5)$$

とかいてよいであろう。 Q_0 はアルカリ金属イオンの密度(従って組成式)できまり、 $C_{2m}M$ に対して $|Q_0| = a^*/\sqrt{m}$ である。 $A(Q)$ がきまれば形式的には系の安定状態は

$$\frac{\delta F}{\delta \phi_i(r)} = 0 \quad (6)$$

からきまる。ここでは簡単のため $\phi_i(r)$ として、

$$\phi_i(r) = \xi e^{iQ_{01} \cdot r} + \eta e^{iQ_{02} \cdot r} \quad (7)$$

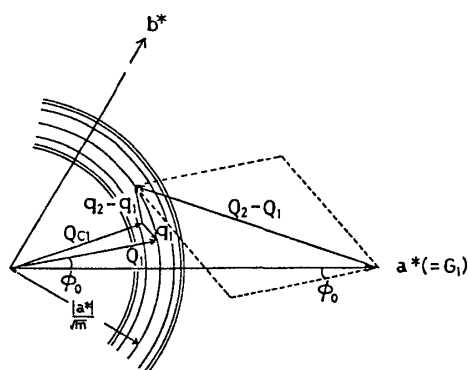
の形におく。第1項は単なる IC 波、第2項がこれに対する高調波成分である。これから

$$F = \sum_i (A(Q_i) \xi^2 + A(Q'_i) \eta^2) + \frac{3}{2} b_0 \xi^3 + \frac{9}{2} b_1 \xi^2 \eta \quad (8)$$

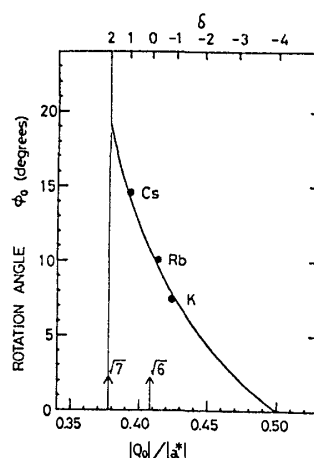
となり、(5)式 から安定な Q_i を求める条件は単純な幾何学的条件:

$$|G_1|^2 + (\sqrt{3}|Q_1|)^2 - 2\sqrt{3}|G_1||Q_1|\cos(\frac{\pi}{6} - \varphi_0) = |Q_1|^2 \quad (9)$$

となる。ただし、 φ_0 は Q_1 が $G_1 = a^*$ となす角、すなわち所謂サテライトの'回転角'である。(第1図参照) $\varphi_0(|Q_1|)$ の計算結果と実測との比較を第2図に示した。



第1図



第2図

§3 ドメイン構造

Q_i (従って Q_i') がきまると, これから *discommensuration* の構造が直ちにきまる. Nakanishi, Shiba の考えに従って, domain の中心は,

IC 構造と C 構造の位相差 = C 構造の位相

を満足する位置であると考え, 理想的なドメインの境界は隣接するドメイン中心間を垂直 2 等分して得られるとする. このようにしてきめられたドメインのパターンを Fig. 3 に示した. 図のように honeycomb 構造であり, その方向は Q_i に依存している. 又ドメインの大きさ R は, 図の ℓ -vector に関連して,

$$R = \frac{|\ell|}{\sqrt{7}} \quad (10)$$

できまる. 一方 ℓ は条件: $(Q_1 - Q_{C1}) \cdot \ell = 2\pi$, $(Q_2 - Q_{C2}) \cdot \ell = 0$ からきまるのでこれから R の $|Q|$ 依存性が直ちに求められる. $R(|Q|)$ の計算結果と実測の比較を Fig. 4 に示した.

§4 結論

高ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の層間物質の秩序構造を, 熱力学的現象論にもとづいて議論した.

- (i) 自由エネルギーの MDW の 3 次の展開係数が大きく *commensurability energy* に寄与するとすると, 低温での秩序構造として $[(\sqrt{7} \times \sqrt{6}) + \text{discommensuration}]$ 構造が安定化することを示した.
- (ii) *discommensuration* のパターンが honeycomb 構造であることを示した.
- (iii) ドメインの大きさの組成依存性をきめ, 実測と一致することを示した.

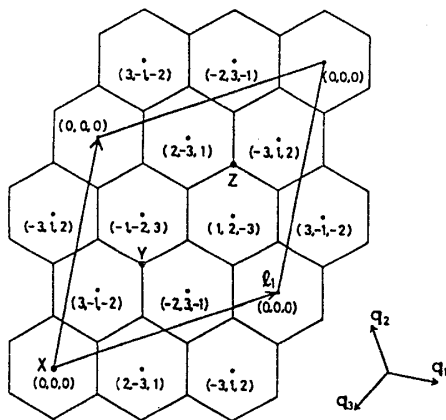


Fig. 3

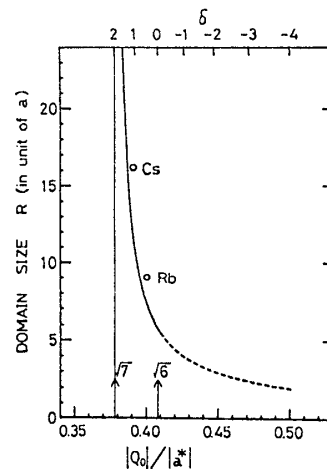


Fig. 4

1) R. Clarke, J. N. Gray, H. Hamma and M. J. Winokur: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1907.

2) K. Nakanishi and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1839.