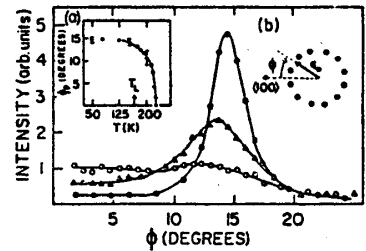


Theory of Orientational Ordering on The Second Stage GIC's

東北大工 宮寺博司, 五十嵐修一, 島山伸一, 堀江忠児

《Introduction》 グラファイト層間化合物(GIC)は, ステージングの現象, 三次元物性から二次元物性への cross over, また面内及び面間の秩序構造や構造相転移等を示す事から, 近年特に注目を集めている物質である。本研究では, ステージ2のアルカリGICで観測されたインターカラント層のオリエンテーション・オーダーリングに関して, 簡単なモデル計算に基づいた理論的説明を試みる。

右図は $C_{24}Cs$ で観測されたCs層に関するX線回折 pattern とその温度変化を示したものであるが, Cs層がCarbon層に対して $50K < T < 165K$ の温度範囲で $\pm 14^\circ$ 回転した三角格子を形成している事がわかる。この三角格子の格子定数 d_I は $6.02 \text{ \AA}$ でありCarbon層の格子定数 $d_G = 2.47 \text{ \AA}$ と不整合の状態にある。我々はCs層の回転が, この格子の不整合性に起因しており, 回転の機構において各層のフォノンが重要な役割を果たす事を見出した。



《Model》 類似の現象は grafoil の表面に吸着された稀ガスの単層にも見られる (orientational epitaxy) 稀ガス層は基層と不整合な三角格子を組んでおり, 基層に対して適当な角度回転した状態が安定になっている。この現象に対する理論では, 基層は稀ガスに対して周期的な potential $V(r)$ として作用する様に扱われる。そして $V(r)$ の効果で稀ガスの各原子はそれぞれ安定位置へ移動する。この状態を MDW (mass density wave) と呼ぶ。MDW による energy の gain は, 稀ガスと基層の回転角度に依存しており, 最も安定な回転角は本質的には稀ガス層の縦波と横波の strain energy の違いにより定めらる。

然しなから GIC の場合 intercalant は graphite の内部で層を形成しており, intercalant 層だけの格子振動を考える事は不適当である。例えば C_8K の格子振動を見ても, K の vibration は optical 的になっている。これは面内の弱い金属結合に対して面間の強い静電力的に勝っているためと思われる。この事も考慮して我々は intercalant 層と graphite 層を同等に取り扱い, 両者の coupled vibration を考える事にした。

Model Hamiltonian は, 三角格子を形成した intercalant 層の Hamiltonian H_I , graphite 層の acoustic & folded phonon を記述する Hamiltonian H_G , & それらの相互作用 H_{int} で構成される。 H_{int} については Born-Meyer 型の repulsion と screened Coulomb の和とし, intercalant & graphite の平衡位置からのずれについて双一次まで展開, l -mode 同位, n -mode 同位の couple を考慮して Hamiltonian を diagonalize する。この様に対角化された Hamiltonian は次の

様に書かれる。

$$H = \sum_{\mathbf{q}, j} E_j(\mathbf{q}) \{ A_j^\dagger(\mathbf{q}) A_j(\mathbf{q} + \frac{\mathbf{q}}{2}) + \sum_{\mathbf{q}', j'} g_{jj'}(\mathbf{q}) / A_j(\mathbf{q}) + A_j^\dagger(-\mathbf{q}) \} \quad (1)$$

但し $g_{jj'}(\mathbf{q})$ は次の様。

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

(2) 式中で $\mathbf{G}, \mathbf{U}$ は graphite & intercalant の逆 lattice vector, $\mathbf{e}, \mathbf{e}$ は intercalant & graphite の phonon の polarization vector, $U(\mathbf{G})$ & $U(\mathbf{U})$ は 相互作用 potential の フーリエ成分。また α, β は unimportant factor.

ここで新しい平衡位置への各 atom の変位を考えると, operator $A_j(\mathbf{q})$ を次の様に変換する。

$$A_j(\mathbf{q}) = \tilde{A}_j(\mathbf{q}) + \eta_j(\mathbf{q}). \quad \text{但し } \langle \tilde{A}_j(\mathbf{q}) \rangle = 0 \quad (3)$$

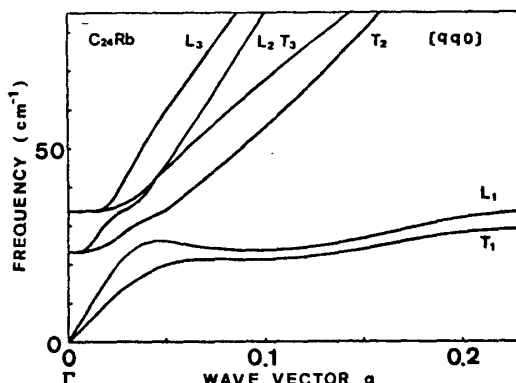
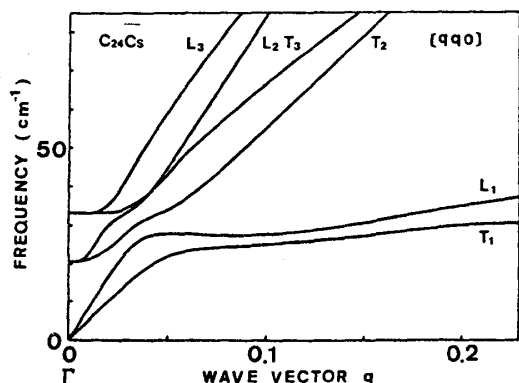
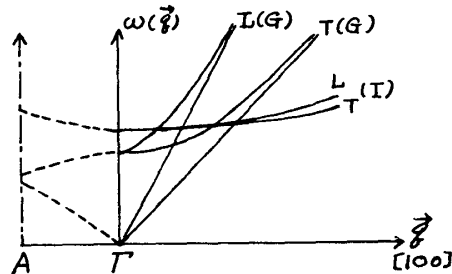
この変換により系の Free energy E は phonon part と MDW による gain の部分 EMDW の和としてあらわされる。

$$E = E_{ph} + E_{MDW} \quad ; \quad E_{MDW} = - \sum_{\mathbf{q}, j} |g_j(\mathbf{q})|^2 / E_j(\mathbf{q}) \quad (4)$$

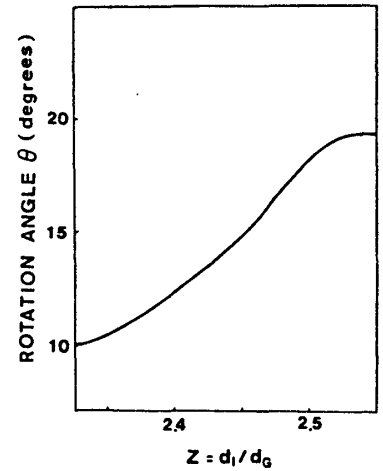
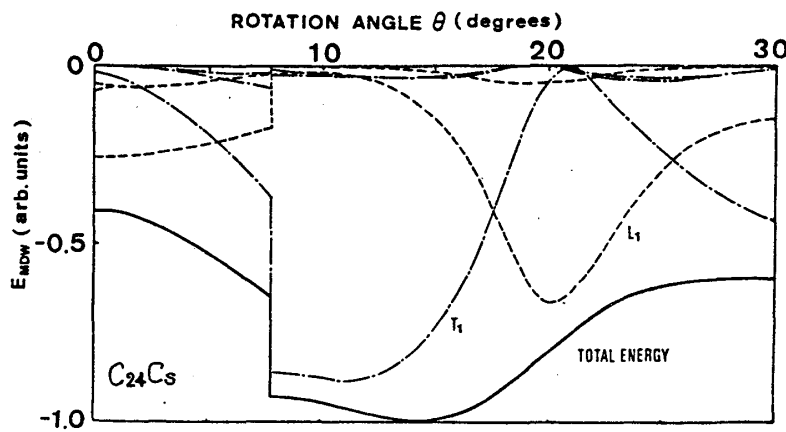
この MDW の energy EMDW は graphite 層と intercalant 層の間の回転角度に依存する臭は稀ガス層の場合と同じである。

《Phonon Dispersion》 稀ガスの場合と同様に、出発臭とする各層のフォノンの分散関係は回転角度を決める際、極めて重要な役割りを果たす。本研究でのフォノンの分散関係は次の様にモデル化した。(1) graphite 層の acoustic phonon は、 Γ -A ともに異方性を示すので、 Γ -K, & Γ -M 方向の音速を正弦関数で補間したものを用いた。(2) graphite 層の folded phonon & intercalant 層のフォノンは、C 軸方向の 1 次元 model を用い、その transverse mode を Γ 臭の出発臭とした。この際 force constant は pristine graphite & C_{24}Rb の C 軸の transverse mode に関する data をもとにして評価し、 C_{24} に適用する際、質量による違いを考慮した。

これを図式的に書くと同様の様になる。 Γ -A は 1 次元モデルの分散関係を示す。この分散関係をもとに、 L -mode 同志、 T -mode 同志の couple を考慮して diagonalize する。計算に於いて用いた C_{24}Cs と C_{24}Rb の分散関係を下図に示す。



《Results and Discussion》



(4)式とCsのphonon dispersionに基いてEMDWの角度依存性を計算したものが上図である。また右上図はEMDWのminimumを与える角度 θ がCsとgraphite層のlattice constantの比 $Z=d_1/d_0$ に対してどのように変化するかを示したものである。EMDW- θ の図では $Z=2.44$ ととてある。一見してわかる様にEMDWは $\theta \sim 14^\circ$ にminimumを持つ。これは実験の結果を再現するものである。

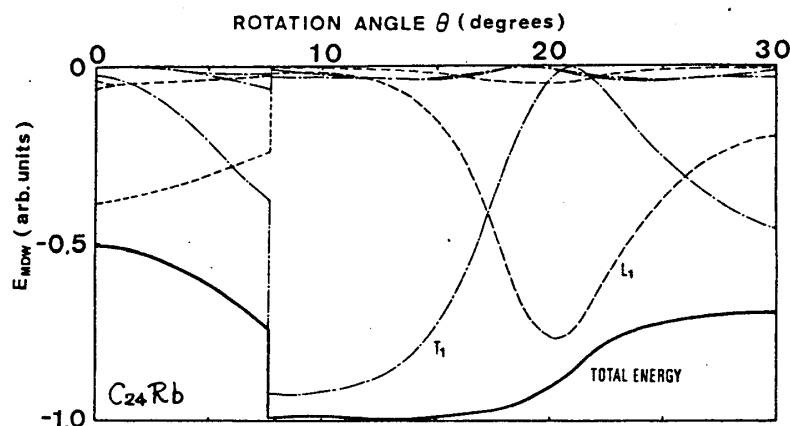
EMDWに対し、大きな寄与を有するphonon branchはlow frequencyの L_1 と T_1 modesであり、 L_1 は $(\sqrt{x}\sqrt{y})R19.1^\circ$ のcommensurate structureに対応する角度でminimumを持つ。 19.1° では、MDWを指定するwave vector g とgraphiteの逆lattice vectorが同方向と合うため L_1 は最大の寄与をするが、同時に T_1 は、それとpolarization vectorが直交するために寄与がない。 T_1 の寄与はこの 19.1° でEMDWのminimumをずらす方向へ作用する。(4)式からわかる様に、この様な寄与の大きさはphononのenergyが小さい程大きい。従って今の場合もEMDWの極小値は 19.1° からはずれた處に現れ出る。 T_1 の寄与が 19.1° に関して非対称という事は重要である。仮にgraphiteの変位を無視すると、この寄与は 19.1° に関して対称となり、2つの極小値が現れ出る事になる。

図中の $\theta=6.8^\circ$ でのEMDWの飛びは次の様に説明される。MDWのwave vector g はgraphiteの逆lattice vector G と、回転した状態でのintercalant層の逆lattice vector π により $G+g=\pi$ で指定される。この g はintercalantのB.Z.内にある必要があり、 $\theta=6.8^\circ$ では丁度2つのin-equivalentな g がB.Z.の境界に現れ出る。このため $\theta < 6.8^\circ$ と $\theta > 6.8^\circ$ ではどちらの g をとるかと113事で寄与が異なり、EMDWには飛びとしてあらわれる。 g が1st B.Z.内という制限を除けばこの飛びはなくなると思われる。

回転角 θ は Z が大きくなるほど大きくなっていく。例えば $(\sqrt{x}\sqrt{y})R19.1^\circ$ のcommensurateに対しては 19.1° となるが、既に $Z=2.5$ 程度で 19.1° に極めて近い角度を示す。このcommensurate structureに対応する面内のstoichiometryは $C_{14}M$ であるが、 θ と Z の関係は、intercalant層の

domain 構造を示唆している可能性がある。

下図は $C_{24}Rb$ の場合の $EMDW-\theta$ の関係を示したものである。この場合、極小は $0 \sim 12^\circ$ にあられるが Cs の場合と比較して極小の周辺が平坦であり、実験的にみて definite な θ が観測しにくい可能性がある。



《Summary》 稀ガス層の orientational epitaxy の理論を拡張し 2nd stage の GIC に応用し、intercalant 層は graphite 層に対して incommensurate になり、この incommensuration が両層のフォノン構造を通して intercalant 層の回転を引き起こす事を示した。 $C_{24}Cs$ の場合、この回転角は 14° であり、実験と良く一致する。一方 $C_{24}Rb$ の時は、MDW の energy が θ のある領域に亘って平坦になっており、definite な θ は見出されたり可能性のある事を示した。

今後の問題点は $\theta = 6.8^\circ$ 付近の飛びの解消と potential を高次までとり入れた効果はどうなるか、また $C_{24}K$ の応用等が挙げられる。こゝらは現在検討中である。

《References》

- R. Clarke et al. Phys. Rev. Lett. 43, 2018 ('79), Physica 99B, 457 ('80)
- A. N. Berker et al. Phys. Rev. Lett. 45, 1452 ('80).
- H. Suematsu et al. Synthetic Metals 2, 173 ('80) ('79)
- A. D. Novaco et al. Phys. Rev. Lett. 38, 128 ('77), J. P. McTague et al. Phys. Rev. B19, 5299
- A. D. Novaco. Phys. Rev. B19, 6493 ('79)