〔東京家政大学研究紀要　第20集(2)，p. 1～6，1980〕

グラファイト表面に吸着した原子の非整合構造

渡　辺　丕　俊

昭和54年9月7日受理

The Structure of Misfitting Monolayers Absorbed on Graphite

Hirotoshi WATANABE

(Received September 7, 1979)

緒　　言

不活性原子がグラファイトの（0001）面のような六角格子面上に吸着した時，吸着により出来た単層の構造は，吸着原子間および吸着原子とグラファイトの炭素原子間のポテンシャルによる．最近になりその単層の構造はグラファイト格子と単純な整合または不整合になるだけでなく，ドメイン構造をとることが明らかとなった．ここでは六角格子に対し簡単な調和関数のポテンシャルを仮定して，吸着層のとりうるドメイン構造を調べた．

I　序

物体の表面に異種の原子や分子が吸着する現象は日常的にもしばしば見られる．学問的にも研究分野によりいろいろ異なった形で表われるが，この，吸着現象は一般的な問題である．

この問題のメカニズムは原理的にはよく分かっていると言えようが，その数量的な意味も含め詳細にはいまだ未知の事が多い．これまでにも物体表面で起きる様々の現象を知る手がかりとなるよう簡単な体系における吸着現象の研究が数多くなされて来たが，とくに最近では真空技術および低エネルギーの電子回折．X線回折，中性子回折等の実験手段の進歩により固体表面に吸着した原子や分子の構造が観察出来るようになった．同時に理論的にも吸着層の研究はめざましい発展を見ている．この問題の最近における本質的な興味の一つは構造相転移理論の発展から来ていると言えよう．構造相転移は，クロムに見られるスピン密度波とか一次元導体の TTF-TCNQ などに見られる電荷密度波に伴う転移，また各種の液晶や $NaNO_2$ などの強誘電体において見られる転移におきるのと同類の現象である．そしてここで扱う各種の固体に物理吸着した原子，分子の層も同様にいわゆる整合不整合の構造相転移を持つのである．

またもう一つの観点からすれば，層が二次元的様相を持っていることから低次元現象としても興味が持たれる．最近繰り込み群の方法などの新しい理論の発展からも吸着層の研究は重要視されるのである．この論文においては主として被吸着固体としてグラファイトを，吸着原子としては各種の不活性原子を考える．このグラファイト上に吸着する不活性原子の実験は最も一般的に知られているものの一つであり，A. Thomy と X. Duval[1] や J. Snzanne その他[2]，M. Chinn と S. Fain[3] その他多くの人[4]により研究されている，またそれらの理論的研究は，最近では，A. Novaco と J. McTague[5]，J. Villain[6] や H. Shiba[7]等によりなされている．これから行う扱いはよくなされるように，吸着した不活性原子の単層を連続的な弾性体と見なし，サブストレイトの原子は吸着によりあまり変形を受けないとする．このことはグラファイトをサブストレイトとして考える時には正しいと言える．またグラファイトの（0001）の面は六角形構造をしているため，吸着原子に対するポテンシャルは複雑な形をとるが，ここでは最底次の調和振動のポテンシャルで近似することとする．この取り扱い法はしばらく以前に転位の問題として F. Frank および Van der Merwe[8),9)]らによって研究されたが，ここでは彼等の計算に対し，サブストレイトの二次元構造のポテンシャルがよりグラファイトに適合するように扱って計算を行った．

以上のような簡単化を行っても，解くべき方程式は非

物理学研究室

線型の複雑な形をしている．これまで多くなされているように線型化で近似することが一つの手法であるが，ここでは容易に求まる特解を捜しその様相を調べた．

II モデルの定式化

グラファイトの（0001）の面は図1のように正六角形

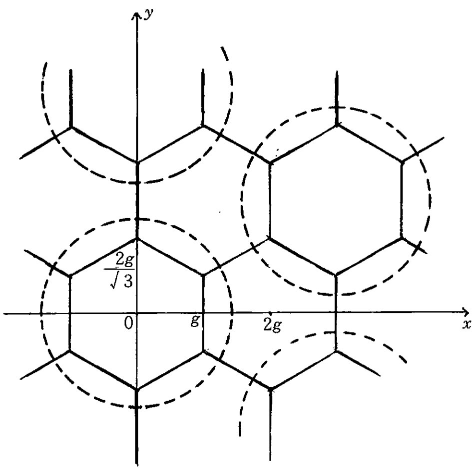

図1 グラファイトの（0001）面上に吸着した不活性原子と座標系のとり方．六角形はグラファイトの格子，点線の円は不活性原子を示す．

の蜂の巣構造をしていて一辺の長さは 1.42 Å である．従って最近接の六角格子の中心間の距離の半分を g とすると $g=1.23$ Å である．ところで吸着する不活性原子のハードコアの直径は Ar では 3.8 Å, Kr では 4.13 Å, Xe では 4.41 Å であるので，これらはそれぞれ $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})30°$ の三角格子の単層を作ろうとする．一つの吸着原子がサブストレイトからうけるポテンシャルの大きさはおよそ 1100°K～1800°K の大きさであるが，原子がポテンシャル最小であるレジスターの位置と，最大である位置にある時の吸着エネルギーの差は約 40°K ほどしかない．吸着原子間相互のポテンシャルの大きさ如何により，吸着原子の単層の配列がサブストレイトと整合になったり不整合の状態になったりする事になる．そして勿論．圧力や温度の変化により相は変化するのである．ここでは問題を容易にする為に，温度や圧力の変化はいろいろな物理量に繰り込まれているものとして，単なるポテンシャルの変化のみに依存する構造のエネルギーを求めることにする．また吸着する原子の質量は大きいので量子効果は小さいと考える．余計な煩雑さを避けるため出来るだけ Villain[6] や Frank[8] らの用いたと同じ記号を使うことにする．吸着原子の位置座標を $\boldsymbol{R}=(X, Y)$ とし，サブストレイトのなかった場合作るであろう二次元固体の原子の位置座標を $\boldsymbol{X}=(x, y)$ で指定する．吸着原子がサブストレイトと整合する時と不整合の時を考え，不整合のずれを $\boldsymbol{R}'$ で書くと

$$\boldsymbol{R}=c\boldsymbol{X}+\boldsymbol{R}' \tag{1}$$

である，ここで c は整合の時の比格子定数である．

吸着原子の層は連続的な弾性体で近似できるとして，ひずみのテンソル $u_{\alpha\beta}$ を

$$u_{\alpha\beta}=\frac{1}{2}\partial_\alpha[R_\beta-x_\beta]+\frac{1}{2}\partial_\beta[R_\alpha-x_\alpha] \tag{2}$$

で定義する．ここで α，β は x 成分または y 成分を意味する．吸着層のみの自由エネルギー E はラメ定数 λ と μ を用いて

$$E=\int d^2r\left[\frac{\lambda}{2}\Big(\sum_\alpha u_{\alpha\alpha}\Big)^2+\sum\nolimits_{\mu_{\alpha\beta}}(u_{\alpha\beta})^2\right] \tag{3}$$

なので

$$\begin{aligned}E=\int dxdy\,\Bigg[\frac{\lambda}{2}\bigg\{&\Big(\frac{\partial X'}{\partial x}+c-1\Big)+\Big(\frac{\partial Y'}{\partial y}+c-1\Big)\bigg\}^2\\&+\mu\bigg\{\Big(\frac{\partial X'}{\partial x}+c-1\Big)^2+\Big(\frac{\partial Y'}{\partial y}+c-1\Big)^2\\&+\frac{1}{2}\Big(\frac{\partial Y'}{\partial x}+\frac{\partial X'}{\partial y}\Big)^2\bigg\}\Bigg]\end{aligned} \tag{4}$$

である．

次にグラファイトによるポテンシャル U は，すでに述べたように，六角格子の最小ポテンシャルの間隔を $2g$ として，調和関数の最底次の近似を行う．原点を適当にとると

$$\begin{aligned}U=-W\bigg\{&\cos\frac{\pi}{g}\Big(\frac{Y'}{\sqrt{3}}+X'\Big)+\cos\frac{\pi}{g}\Big(\frac{Y'}{\sqrt{3}}-X'\Big)\\&+\cos\frac{\pi}{g}\Big(\frac{2Y'}{\sqrt{3}}\Big)\bigg\}\end{aligned} \tag{5}$$

である．ここで W はポンシャルの大きさを表わす正の定数とする．ずれ $\boldsymbol{R}'$ が全エネルギー $E+U$ を最小にするように空間的に変化するとすると，$\dfrac{\partial(E+U)}{\partial\boldsymbol{R}'}=0$ より $\boldsymbol{R}'$ に対する方程式が求まる．ところが任意の変形に対しての問題は方程式が複雑であるので一般的に解く事は難しい．そこで Frank と van der Merwe[8] らの考えたようにいくつかのずれの関数形を規定して方程式をたててみる．まずずれ $\boldsymbol{R}'$ が座標のみの関数の時は，ただちに，$\dfrac{\partial(E+U)}{\partial\boldsymbol{R}'}=0$ より

$$(\lambda+2\mu)\frac{\partial^2 X'}{\partial x^2}=\frac{\pi}{g}W\Big[\sin\frac{\pi}{g}\Big(\frac{Y'}{\sqrt{3}}+X'\Big)$$
$$-\sin\frac{\pi}{g}\Big(\frac{Y'}{\sqrt{3}}-X'\Big)\Big]$$
$$\mu\frac{\partial^2 Y'}{\partial x^2}=\frac{\pi}{g}W\Big[\frac{1}{\sqrt{3}}\sin\frac{\pi}{g}\Big(\frac{Y'}{\sqrt{3}}+X'\Big)$$
$$+\frac{1}{\sqrt{3}}\sin\frac{\pi}{g}\Big(\frac{Y'}{\sqrt{3}}-X'\Big)+\frac{2}{\sqrt{3}}\sin\frac{\pi}{g}\frac{2Y'}{\sqrt{3}}\Big] \quad (6)$$

となる.

また同様に $\boldsymbol{R}'$ が座標のみの関数の時も同様の式を求めることが出来る. これらは非線形の方程式で一般に解くことは難しいが, それぞれの場合 $\boldsymbol{R}'$ の一成分が0の場合には解が求まることが容易にわかる. 従って四つの特解が見つかるがこれらを場合分けして, ずれの方程式を書くと次のようになる.

case 1, $X'(x)=0 \quad Y'(x)\neq 0$

この場合は, Y' の満たすべき方程式は部分積分を使って,

$$\Big(\frac{dY'}{dx}\Big)^2=\Big(\gamma^2+\frac{8W}{\mu}\Big)-\frac{4W}{\mu}\Big(\cos\frac{\pi Y'}{g\sqrt{3}}+\cos^2\frac{\pi Y'}{g\sqrt{3}}\Big) \quad (7)$$

となる. 但し, $\left.\frac{\partial Y}{\partial x}\right|_{x=0}=\gamma$ で γ は定義される.

case 2, $X'(x)\neq 0 \quad Y'(x)=0$ この時は同様に

$$\Big(\frac{dX'}{dx}\Big)^2=\Big(\gamma^2+\frac{4W}{\lambda+2\mu}\Big)-\frac{4W}{\lambda+2\mu}\cos\frac{\pi}{g}X' \quad (8)$$

$\left.\frac{\partial X'}{\partial x}\right|_{x=0}=\gamma$ である.

case 3, $X'(y)=0 \quad Y'(y)\neq 0$ の時は

$$\Big(\frac{dY'}{dy}\Big)^2=\Big(\gamma^2+\frac{8W}{\lambda+2\mu}\Big)-\frac{4W}{\lambda+2\mu}\Big[\cos\frac{\pi}{g}\frac{Y'}{\sqrt{3}}+\cos^2\frac{\pi Y'}{g\sqrt{3}}\Big] \quad (9)$$

$\left.\frac{\partial Y'}{\partial y}\right|_{y=0}=\gamma$ である.

case 4, $X'(y)\neq 0 \quad Y'(y)=0$ の時は

$$\Big(\frac{dX'}{dy}\Big)^2=\Big(\gamma^2+\frac{4W}{\mu}\Big)-\frac{4W}{\mu}\cos\frac{\pi}{g}X' \quad (10)$$

$\left.\frac{\partial X'}{\partial y}\right|_{y=0}=\gamma$ である.

これらの4つの場合, 方程式を解く事が出来る. それぞれの解は一方向のみのずれを与える解である. この解は周期関数になるが, ずれの大きさが丁度格子一個分の時に一周期となるので, これを一つの区域(ドメイン)と考えることが出来る.

そこで次の節でこれらの場合のエネルギーを計算してみることにした.

III　ポテンシャルの計算

前の節で求めた4つの場合について, やや複雑であるが, 式の変形から解を求める事が出来る. ずれの方向に対し垂直に作られるドメインの間隔の長さを l とすると, 単位面積当りのエネルギー ε はそれぞれ次のとおりに求められる.

case 1, $X'(x)=0 \quad Y'(x)\neq 0$ の場合には

単位面積当りのエネルギー ε_1 は

全エネルギー $E+U$ に対する(3)と(5)式に(7)式を用いて

$$\varepsilon_1(k)=\varepsilon_0+\frac{\mu}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}dx\,\Big(\frac{dY'}{dx}\Big)^2-\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}dx\Big[3W+\frac{\mu}{2}\gamma^2\Big]$$
$$=\varepsilon_0-3W+8W\left(\frac{1}{k^2}\frac{\int_0^\pi\Big[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\Big]^{\frac{1}{2}}d\theta}{\int_0^\pi\Big[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\Big]^{-\frac{1}{2}}d\theta}-\frac{1}{2}\Big(\frac{1}{k^2}-1\Big)\right) \quad (11)$$

但しここで ε_0 はレジスターの位置にある場合の吸着層からくるエネルギーで

$$\varepsilon_0=2(\lambda+\mu)(c-1)^2 \quad (12)$$

である. また k は助変数で $\gamma^2=\frac{8W}{\mu}\Big(\frac{1}{k^2}-1\Big)$ の関係により決められる.

またこの助変数 k とこの時のドメインの長さ l_1 との間には

$$l_1=\sqrt{3}\cdot g\sqrt{\frac{\mu}{2W}}\frac{k}{\pi}\int_0^\pi\Big[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\Big]^{-\frac{1}{2}}d\theta \quad (13)$$

の関係がある.

ε_2 は助変数 k の関数であるが見易くするために

$$f_1(k)=\frac{1}{k^2}\left(\frac{\int_0^\pi\Big(1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\Big)^{\frac{1}{2}}d\theta}{\int_0^\pi\Big(1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\Big)^{-\frac{1}{2}}d\theta}-\frac{1}{2}+\frac{k^2}{2}\right) \quad (14)$$

$$f_2(k)=\frac{1}{\frac{k}{\pi}\int_0^\pi\Big[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\Big]^{-\frac{1}{2}}d\theta} \quad (15)$$

の関数を導入すれば(11)式と(13)式は

$$\varepsilon_1(k)=\varepsilon_0-3W+8W\cdot f_1(k) \quad (16)$$

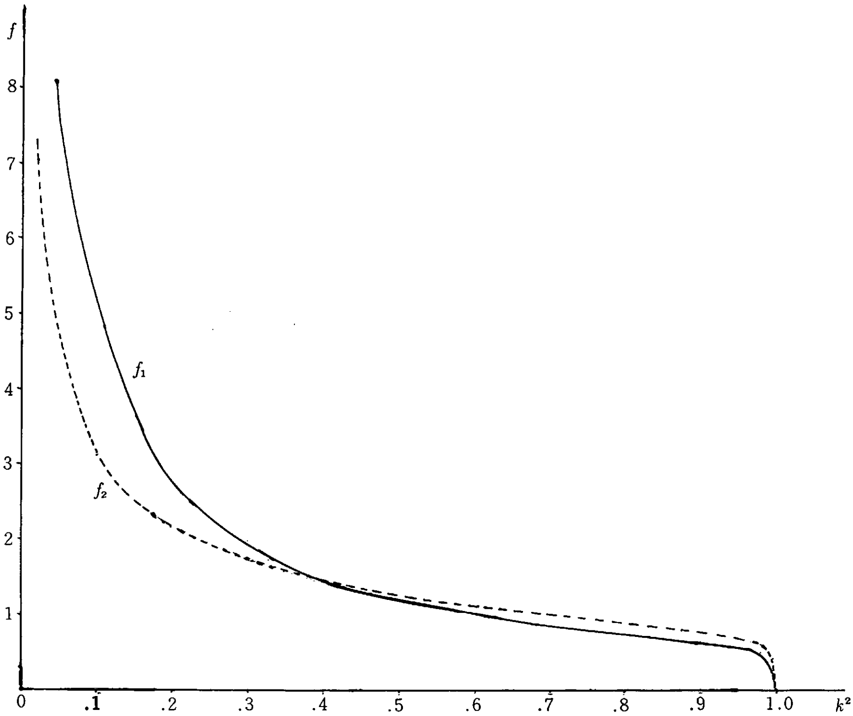

図2　助変数 k^2 の変化に対する f_1 と f_2 の値のグラフ，f_1 と f_2 は(14)および(15)式，で定義する．

$$l_1(k)=\sqrt{3}\,g\cdot\sqrt{\frac{\mu}{2W}}\cdot\frac{1}{f_2(k)} \tag{17}$$

となるが $f_1(k)$ と $f_2(k)$ の k に対する値を数値的に求めてやると図2のようになり，kを変化させた時の ε_1 の値が求まる．$\varepsilon_1(k)$ が最小になるのは $k=1.0$ のつまらない構造の時である事がわかる．従ってこの場合の構造は単に ε_0 とWの大きさにより決まる．

case 2, $X'(x)\neq 0$ $Y'(x)=0$ の場合の単位面積当りのエネルギー ε_2 は(8)式を用いて次のようになる．

$$\varepsilon_2(k)=\varepsilon_0+\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}(\lambda+2\mu)\left(\frac{dX'}{dx}\right)^2dx+\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}2(\lambda+\mu)\left(\frac{dX'}{dx}\right)(c-1)\,dx-\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\left[3W+\left(\frac{\lambda}{2}+\mu\right)\gamma^2\right]dx$$

$$=\varepsilon_0-3W-4W\frac{1-k^2}{k^2}+\frac{8W\cdot E(k)}{k^2\cdot K(k)}-2(\lambda+\mu)|c-1|\pi\sqrt{\frac{2W}{\lambda+2\mu}}\frac{1}{k\cdot K(k)} \tag{18}$$

ここで助変数 k は γ と $\gamma^2=\frac{8W}{\lambda+2\mu}\left(\frac{1}{k^2}-1\right)$ の関係を持つ．

またこの時のドメインの長さ l_2 は次の式で与えられる．

$$l_2=2g\cdot\sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{2W}}\frac{k}{\pi}K(k) \tag{19}$$

上の式において $K(k)$ と $E(k)$ はそれぞれ第一種および第二種の完全惰円積分である． case 1 と比較するために

$$f_1'(k)=\frac{1}{k^2}\left(\frac{E(k)}{K(k)}-\frac{1}{2}+\frac{k^2}{2}\right) \tag{20}$$

$$f_2'(k)=\left[\frac{2k}{\pi}K(k)\right]^{-1} \tag{21}$$

の関数を用いるとエネルギーとドメインの長さは(16)式と(17)式と類似の型に書ける．図3に $f_1'(k)$ と $f_2'(k)$ の k を変えた時の値を示した．

case 3, $X'(y)=0$ $Y'(y)\neq 0$ の場合の単位面積当りのエネルギー ε_3 は

$$\varepsilon_3(k)=\varepsilon_0+\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}(\lambda+2\mu)\left(\frac{dY'}{dy}\right)^2dy+\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}2(\lambda+\mu)\left(\frac{dY'}{dy}\right)(c-1)dy-\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\left[3W+\frac{1}{2}(\lambda+2\mu)\gamma^2\right]dy$$

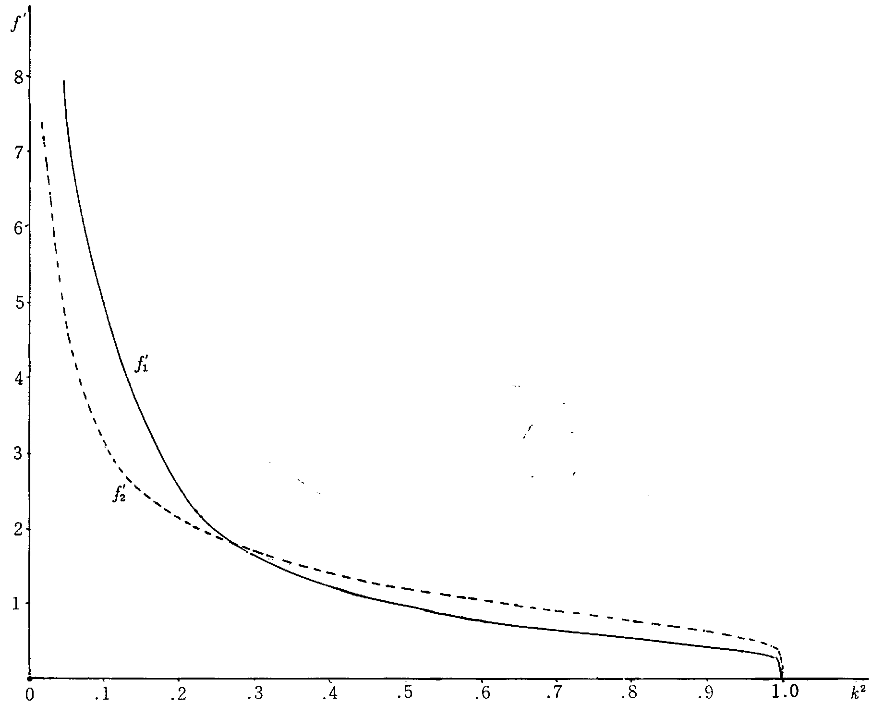

図3　助変数 k^2 の変化に対する関数 f_1' と f_2' の値のグラフ f_1' と f_2' は(20)および(21)式で定義する.

$$=\varepsilon_0-3W+8W$$
$$\times\left(\frac{\int_0^\pi\left[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\right]^{\frac{1}{2}}d\theta}{k^2\cdot\int_0^\pi\left[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\right]^{-\frac{1}{2}}d\theta}-\frac{k^2}{2}+\frac{1}{2}\right)$$
$$-2\frac{(\lambda+\mu)|c-1|\sqrt{\frac{8W}{\mu}}\frac{1}{k}}{\frac{1}{\pi}\int_0^\pi\left[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\right]^{-\frac{1}{2}}d\theta} \tag{22}$$

また助変数 k は　$\gamma^2=\frac{8W}{\lambda+2\mu}\left(\frac{1}{k^2}-1\right)$　で決められる.この時のドメインの長さ l_3 と k との関係は

$$l_3=\sqrt{3}\cdot g\sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{2W}}\frac{k}{\pi}\int_0^\pi\left[1-\frac{k^2}{2}(\cos\theta+\cos^2\theta)\right]^{-\frac{1}{2}}d\theta \tag{23}$$

で与えられる.(14)式と(15)式の f_1 と f_2 を用いると(22)と(23)式は,

$$\varepsilon_3(k)=\varepsilon_0-3W+8Wf_1(k)-2(\lambda+\mu)|c-1|\sqrt{\frac{8W}{\mu}}f_2(k) \tag{24}$$

$$l_3=\sqrt{3}\cdot g\sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{2W}}\frac{1}{f_2(k)} \tag{25}$$

となる.このエネルギーは case 1 に比べると弾性体の伸縮に対応するエネルギーだけ小さい.

case 4, $X'(y)\neq 0$　$Y'(y)=0$ の時の単位面積当りのエネルギー ε_4 は

$$\varepsilon_4=\varepsilon_0+\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\mu\left(\frac{dX'}{dy}\right)^2dy-\frac{1}{l}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\left(3W+\frac{1}{2}\mu\gamma^2\right)dy$$
$$=\varepsilon_0-3W-4W\frac{1-k^2}{k^2}+\frac{8W}{k^2}\cdot\frac{E(k)}{K(k)}$$
$$=\varepsilon_0-3W-8Wf_1'(k) \tag{26}$$

で与えられる.助変数 k は $\gamma^2=\frac{8W}{\mu}\left(\frac{1}{k^2}-1\right)$　で決まりこの時のドメインの長さ l_4 は次のようになる.

$$l_4=2g\sqrt{\frac{\mu}{2W}}\frac{k}{\pi}K(k)=g\cdot\sqrt{\frac{\mu}{2W}}\cdot f_2'^{-1}(k) \tag{27}$$

case 2 と比較するとこの場合のエネルギーの方が弾性体の伸縮に対応する大きさだけ高いことがわかる.

Ⅵ まとめ

この論文では，吸着層を弾性体として取り扱った．不活性原子の相互作用の形はよく知られているので，吸着層を格子模形で計算する事も可能である．この場合 S. Ying[10] と同様の手法を使うことになるが，そのようにしても定性的に本質的相異は無いと考えられる．ラメ定数 λ と μ も原子間のポテンシャルから評価できるのであるが，この論文では温度や圧力によるすべての変化を物理定数に繰り込んだと考えて，マクロな現象論的扱いにとどめた．グラファイトからのポテンシャルは複雑であるため，最底次の調和関数を使った近似でもずれを与える方程式は非線型となり，近似的にしか一般解を求めることは出来ない．近似的な一般解を求めることも物理的に重要であるが，ここではそうした方法よりも厳密解を捜しその様相を調べてみた．従って最底のエネルギー状態として Novaco と McTague[5] や Shiba[7] らの論文にあるように回転を伴ったずれである事も正しくは考慮する必要がある．前節までの計算で一次元的な4つのずれのうち第2と第3のものが他のものに比べエネルギーが低いことがわかった．さらに第2と第3の場合のエネルギーの大小は定数のとり方により決まる．吸着原子のポテンシャルが中心力のみにより，温度や圧力などの影響を考えないのであれば第2の場合が最も容易に起きる変形であることは(18)式と(24)式から知ることが出来る．これは，吸着分子のずれは，サブストレイトのポテンシャルの最も高い山を避ける方向に起きると図1より解釈できよう．以上この論文ではいくつかの簡単化をしたが，個体表面に吸着した原子，分子の構造を理解する一つの試みを行った．

参考文献

1) A. Thomy and X. Duval : *J. Chem. Phys.* **66**, 1966 (1969) : **67**, 1101 (1970)

2) J. Suzanne, J. P. Coulomb and M. Bienfait : *Surf. Science*, **40**, 414 (1973), **44**, 141 (1974)

3) M. D. Chinn and S. C. Fain, Jr. : *Phys. Rev. Letters*, **39**, 146 (1977)

4) see for examples, J. G. Dash : " Films on solid surfaces " (Academic, 1975) and also, " *Two Dimensional Adsorbed Phases* ". *J. Phys.* (Paris), **38**, *C4* (1977)

5) A. D. Novaco and J. P. McTague : *Phys. Rev. Letters*, **38**, 1286 (1977)

6) J. Villain : *Phys. Rev. Letters*, **41**, 36 (1978)

7) H. Shiba : *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, 1852 (1979) and his preprint (1979)

8) F. C. Frank and J. H. van der Merwe : *Proc. Roy. Soc.* (London), **A198**, 205, 216 (1949) ; **A200**, 125 (1949)

9) J. H. van der Merwe : *J. Appl. Phys.*, **41**, 4725 (1970)

10) S. C. Ying : *Phys. Rev.*, **B3**, 4160 (1971)

Summary

A rare gas monolayer adsorbed on (0001) graphite forms two dimensional structure which is found to be either registered or non-registered with the underlying lattice. A simple theory is presented assuming a sinusoidal potential between the substrate and the adsorbate. The energy of adsorption as a function of lattice misfits is calculated and the possibility of domain structure of misfitting monolayer is analyzed.