〔東京家政大学研究紀要　第21集(2), p. 29～33, 1981〕

層間化合物における二次元プラズマ

渡　辺　丕　俊

（昭和55年９月30日受理）

Two-Dimensional Plasmons in Intercalation Compound

Hirotoshi WATANABE

(Received Septemper 30, 1980)

緒　　言

層間化合物において，電荷の易動度からその分布を単に二次元的に考えることにより，層の中での二次元用なプラズマが，お互いに作用し合って，そのモードに修飾が起きることを示す．

I 序

最近グラファイトその他の層状の構造を持つ固体に，異種の物質を挿入して化合させる，いわゆる層間化合物とよばれる物質がいろいろ注目を集めるようになった.[1]

それらは構造上の特徴から興味が持たれるのみでなく，それらを使って性能の良い電池とか，エネルギー問題から見ての水素の保存とのかいろいろな実用上の可能性が考えられているからでもある[1]．ここでは層状物質として代表的なものである図１の構造を持つグラファイトを念頭に置き，挿入(インターカレイト)する物質として，挿入後に，グラファイトの仕事関数である 4.7 eV に比べて，イオン化エネルギーが小さいために，イオンとなってしまういわゆるドナータイプのアルカリ金属とか，アルカリ土類を考えることにする．ただしアクセプタータイプの物質でも全く同様に議論を進めることが出来る．グラファイトに金属原子が挿入されると，それらはよく知られているようにステイジンクと呼ばれる現象をおこす．これは化合させる時の金属原子ガスの圧力とか温度により，図２のようにきまった数のグラファイトの層に対して一層ずつ金属原子が割り込んでインターカレイトすることをいう．グラファイトの層間距離は，ファン・デア・ワールス　ギャップと呼ばれる 3.35 Å の大きさであるが挿入物質の入ることにより広がり，ドナータイプでは 7～8 Å，またアクセプタータイプでは 10 数 Å にまで達するものもある[2]．またそれらの挿入物質は，温度の変化に伴って相転移を起こし，格子構造や，液体状態，ガス状態になることが徐々に分かって来ている．層間化合物を作ると金属はイオン化し，最外殻の電子はグラファイトに移動するが，この割合い（f 値）は，セシウムの NMR ナイトシフトの実験では[1]，第一ステージで約60%．第二ステージ以上では，100% の電子がグラファイトに移動していることが確かめられている．この時第二ステージ以上では，移動した電子は，金属イオンのクーロン力によりイオンに強く引き寄せられ，し

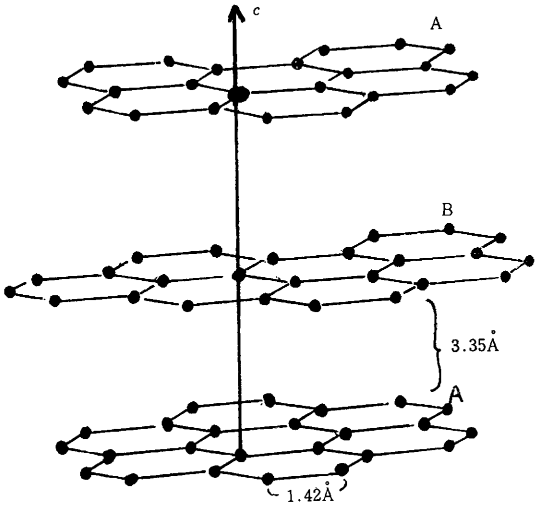

図１　グラファイトの構造

物理学研究室

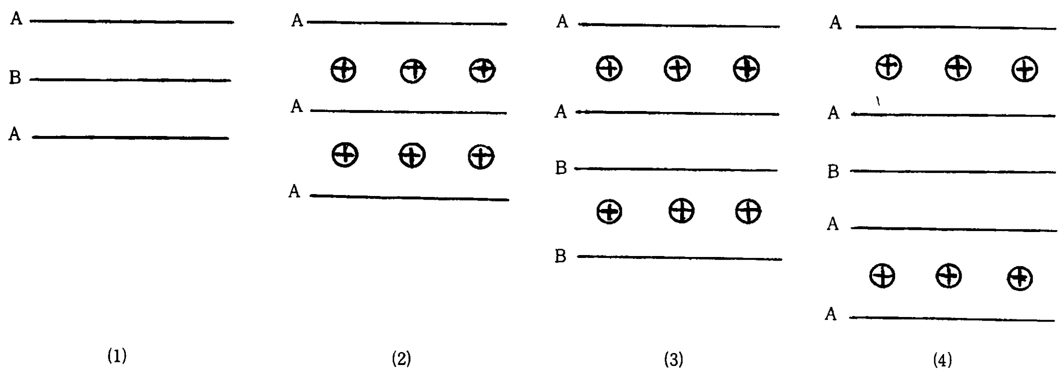

図 2 (1) グラファイトの構造, (2) 第一ステージ, (3) 第二ステージ, (4) 第三ステージ.

かもグラファイトの電子は面内で比較的相当自由に動くのに, 面間の移動度が非常に小さいため, 金属からグラファイトに移動した電子はそのほとんどが最隣接層内にあると考えてよいであろう. そしてこれらのことは, 電気伝導度やホール係数, また光反射率の実験等によってもほぼ確かめられる. しかしグラファイトに於てはそのキャリア電子数が金属に比べて小さいため, スクリーニングの長さは比較的長くて5Å ぐらいである. そこで, 高ステージの場合のC軸方向への電子の分布も調べられなければならない. 簡単なモデルとして, 二次元的に最隣接層だけに移動した電子が分布する場合と, どの層にも均一に分布するという場合が考えられるが, 実際にはもっと複雑な様子であろう. 最近 L. Pietronero ら[3] および S. Safran と D. Hamann[4] は金属層と, 最隣接グラファイトとの相互作用は比較的長距離のものと考えて, 一般化されたトーマス・フェルミ モデルを適合させて, 静的な分布を計算した. それによると, 先に述べたとおり, 殆んどの移動して来た電子は最隣接層にあると考えても良いであろうことが分る. 以上の知識をもとに, 我我は電気的に見て最も簡単化した高ステージのインターカレイトのモデルを考えてみた. 次の節において, 考え得るモデルについて述べ, 第3節ではその計算の結果から二次元プラズマの間に層間距離に依存するモデュレイションが起こりうることを示す.

II 二次元モデル

層間化合物に対して, 前の節で述べたことを考慮しながら非常に簡単化したモデルを考える. このモデルでは金属原子よりグラファイトに移動した電子はすべて最隣接の層内にあることとし, その大きい易動度から, それらの電子は自由に面内を運動していることとする. またインターカレイトした金属原子は, 実際には, お互いのクーロン力と炭素原子との相互作用の結果, グラファイト上で構造を持つことが出来るのであるが, それらの原子は電子に比べ, 非常に重くゆっくりした運動であるから, 自由電子から見た時には, 面内で均一に分布しているものと考えることができる[1]. さらにグラファイトの非等方性を特徴ずける量の一つとして誘電率を考慮することにする. インターカレイトした物質の誘電率は, 電子の分布の仕方とセルフコンシステントに求めることが必要であるが, ここではインターカレイトする前のバルクの実験値または理論値を考えることにする. したがって稀薄な場合により有効なのであるが, インターカレイトの濃度が増した時には, キャリアーの増加による誘電率の変化を知っておく必要がある. 以上より図3のようにイオンの電荷と, 電子の電荷はそれぞれグラファイトの面に垂直で, しかもデルタ関数的に面内にしか分布していないものとする. すると考えられる状況として, (a) イオンをはさんで, 両側の負の電荷があるとする場合と, (b)二つのイオンの層にはさまれた二つの負の電荷の層のお互いの相互作用の場合が考えられる. 次の節で, この二つの場合は全く同じ取り扱いが出来ることを示しながらその取扱いを考えてみる.

III モデルの計算

電磁気学でよく知られているように電場の強さ $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$, 電気ポテンシャル $\phi(\boldsymbol{r},t)$, 変位ベクトル $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)$, 電荷密度 $\rho(\boldsymbol{r},t)$, 異方性を考えた時の誘電率テンソル $\vec{\varepsilon}(\boldsymbol{r},t)$

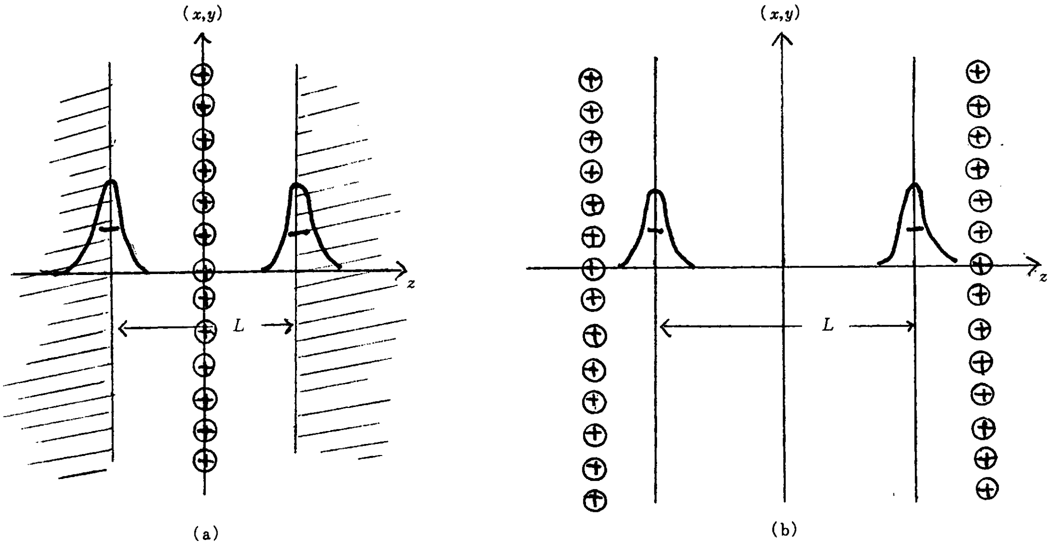

図 3　電荷分布　(a)　イオン層を狭むグラファイトの二層の電荷に注目する場合,
(b)　イオンの二層の間のグラファイト層の電荷の分布に注目する場合の概略図.

の間には次の一般的な関係が成り立つ.

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=-\nabla\phi(\boldsymbol{r},t), \tag{1}$$

$$\nabla\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)=4\pi\rho(\boldsymbol{r},t), \tag{2}$$

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)=\int\vec{\varepsilon}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',t')d\boldsymbol{r}'dt'. \tag{3}$$

そこでこれらの変数をすべてフーリェ変換して,

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi)^4}\int\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\omega t}d\boldsymbol{k}d\omega \tag{4}$$

のように波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ と振動数 ω を使って記述すると,容易に

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)=-i\boldsymbol{k}\cdot\phi(\boldsymbol{k},\omega) \tag{5}$$

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega)=\vec{\varepsilon}(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{6}$$

$$i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k}\cdot\omega)=4\pi\rho(\boldsymbol{k},\omega) \tag{7}$$

となるから,ポアッソン方程式が求まる.

$$\boldsymbol{k}\cdot\vec{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k}\phi(\boldsymbol{k},\omega)=4\pi\rho(\boldsymbol{k},\omega) \tag{8}$$

今グラファイトのような非等方的な物質の誘電率を考えているので,それぞれの方向への誘電率を ε_x, ε_y, ε_z と書くと,上の式において,

$$\boldsymbol{k}\cdot\vec{\varepsilon}(\boldsymbol{k},\omega)\cdot\boldsymbol{k}=\varepsilon_x(\boldsymbol{k},\omega)\kappa_x^2+\varepsilon_y(\boldsymbol{k},\omega)k_y^2+\varepsilon_z(\boldsymbol{k},\omega)k_z^2 \tag{9}$$

となるので,(8)式より

$$\phi(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{4\pi}{\varepsilon_x k_x^2+\varepsilon_y k_y^2+\varepsilon_z k_z^2}\rho(\boldsymbol{k},\omega) \tag{10}$$

となりポテンシャルは次のように求まる.

$$\phi(\boldsymbol{r},t)=\frac{4\pi}{(2\pi)^4}\int d\boldsymbol{k}\int d\omega\frac{\rho(\boldsymbol{k},\omega)}{\varepsilon_x k_x^2+\varepsilon_y k_y^2+\varepsilon_z k_z^2}\times\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\omega t) \tag{11}$$

ここで前に述べたとおり,インターカレイトした金属から移動した電子は,z 座標が $\frac{L}{2}$ と $-\frac{L}{2}$ の炭素層の上に分布するものと考えて,その電荷分布 ρ^s を

$$\rho^s(\boldsymbol{r},t)=\rho^s(x,y,t)\delta\left(z\pm\frac{L}{2}\right) \tag{12}$$

と仮定することにする.するとこの時に R. Ritchie と A. Marusak[5] らの表面プラズマの計算と同じ扱いができる.この式を x および y 座標でフーリェ変換して,この電荷によるポテンシャルを $\phi^s(k_x,k_y,z,t)$ とすると,

$$\phi^s(k_x,k_y,z,t)=2\int\frac{\rho^s(k_x,k_y,\omega)}{\varepsilon_x k_x^2+\varepsilon_y k_y^2+\varepsilon_z k_z^2}\times\exp\left[ik_z\left(z\mp\frac{L}{2}\right)\right]dk_z \tag{13}$$

と求まる.さてここで以上の式を,Z 座標しか含まない静的な部分と動的な部分に変数を分けて書く.たとえば電場の強さについては,

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}^{\mathrm{I}}(z)+\boldsymbol{E}^{\mathrm{II}}(\boldsymbol{r},t) \tag{14}$$

として,そのフーリェ変換を書くと次のようになる.

$$\boldsymbol{E}^{\mathrm{I}}(z)=\frac{1}{(2\pi)^4}\int\boldsymbol{E}^{\mathrm{I}}(k_z)(2\pi)^3\delta(k_x)\delta(k_y)\delta(\omega)\times\exp\,[i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\omega t]d\boldsymbol{k}d\omega \tag{15}$$

$$\boldsymbol{E}^{\mathrm{II}}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi)^4}\int\boldsymbol{E}^{\mathrm{II}}(\boldsymbol{k},\omega)\exp[i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\omega t]d\boldsymbol{k}d\omega \tag{16}$$

これに対して (10) 式は,

$$\phi^{\mathrm{I}}(k_z)=\frac{4\pi\rho^{\mathrm{I}}(k_z)}{\varepsilon_z(\boldsymbol{k},\omega)\cdot k_z^2} \tag{17}$$

$$\phi^{\mathrm{II}}(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{4\pi\rho^{\mathrm{II}}(\boldsymbol{k},\omega)}{\varepsilon_x k_x^2+\varepsilon_y k_y^2+\varepsilon_z k_z^2} \tag{18}$$

である．ここで以下の説明は，図3の(a)の場合を想定しながら行うものとする．(b)の場合は，中央にイオンの層が無いだけで，同様の議論が可能である．図3の(a)において．静的な電荷密度は $z=\pm\frac{L}{2}$ の面で，金属イオンのそれの半分であることを考え，金属イオンの単位面積当りの密度を ρ_+ とすれば，金属イオンと隣接層の静的な電荷密度は，

$$\rho^{\mathrm{I}}(z)=-\frac{\rho^+}{2}\delta\left(z-\frac{L}{2}\right)+\rho_+\delta(z)-\frac{\rho^+}{2}\delta\left(z+\frac{L}{2}\right) \tag{19}$$

となる．フーリェ変換すると，

$$\rho^{\mathrm{I}}(k_z)=-\frac{\rho^+}{2}e^{-ik_z\frac{L}{2}}+\rho^+-\frac{\rho^+}{2}e^{ik_z\frac{L}{2}} \tag{20}$$

である．これを（17）式に代入してからポテンシャルを求めると，固体表面上でのポテンシャルが0になるように基準をとり，真空内の部分では，次のようにごく当然な結果を得る．

$$\phi^{\mathrm{I}}(z)=2\pi\rho_+\left(\frac{1}{2}\left|z-\frac{L}{2}\right|+\frac{1}{2}\left|z+\frac{L}{2}\right|-|z|\right) \tag{21}$$

次に動的な部分を調べる．たとえば $z=-\frac{L}{2}$ の面からのポテンシャルは，（12）式と同様に

$$\rho^{\mathrm{II}}(\boldsymbol{r},t)=\rho_s^{\mathrm{II}}(x,y,t)\delta\left(z-\frac{L}{2}\right) \tag{22}$$

と書くと，フーリェ変換した電荷密度を使い次のように求まる．

$$\phi_s^{\mathrm{II}}(k_x,k_y,z,t)=2\int\frac{\rho_s^{\mathrm{II}}(k_x,k_y,\omega)}{\varepsilon_x k_x^2+\varepsilon_y k_y^2+\varepsilon_z k_z^2}\times\exp\left[ik_z\left(z+\frac{L}{2}\right)\right]dk_z \tag{23}$$

同様にして $z=\frac{L}{2}$ における電荷のゆらぎによる電荷のポテンシャルを求めることが出来る．一方真空中においては，ポアッソン方程式を解いて，一般的なポテンシャルが，

$$\phi=A(\omega)\,e^{\kappa z}+B(\omega)\,e^{-\kappa z} \tag{24}$$

とかける．ここで $\kappa^2=k_x^2+k_y^2$ である，またここで対称性を考えて $A=B$ と置くことにする．

以上をまとめると，動的なポテンシャルに対しては，

(i) $z<-\frac{L}{2}$ に対して，

$$\phi^{\mathrm{II}}(\kappa,z,\omega)=2\int\frac{\rho_s^{\mathrm{II}}(\kappa,\omega)}{\varepsilon_\perp\kappa^2+\varepsilon_z k_z^2}e^{ik_z\left(z+\frac{L}{2}\right)}\,dk_z \tag{25}$$

(ii) $-\frac{L}{2}<z<\frac{L}{2}$ には

$$\phi=A(\omega)e^{\kappa z}+B(\omega)e^{-\kappa z} \tag{26}$$

(iii) $z>\frac{L}{2}$ に対して，

$$\phi^{\mathrm{II}}(\kappa,z,\omega)=2\int\frac{\rho_s^{\mathrm{II}}(\kappa,\omega)}{\varepsilon_\perp\kappa^2+\varepsilon_z k_z^2}e^{ik_z\left(z-\frac{L}{2}\right)}dk_z \tag{27}$$

となる．ここで層状物質の対称性から $\varepsilon_x=\varepsilon_y=\varepsilon_\perp$ と書いた．

こうして各領域で求めたポテンシャルが，境界条件を満たすようにすると，まずポテンシャルの連続性から $z=-\frac{L}{2}$ において，

$$2\rho_s^{\mathrm{II}}(\kappa,\omega)\int\frac{dk_z}{\varepsilon_\perp\kappa^2+\varepsilon_z k_z^2}=A(\omega)e^{-\frac{\kappa}{2}L}+(\omega)e^{\frac{\kappa}{2}L} \tag{28}$$

となり，変位ベクトルの連続性より，

$$2\rho_s^{\mathrm{II}}(\kappa,\omega)\int\frac{ik_z\varepsilon_z dk_z}{\varepsilon_\perp\kappa^2+\varepsilon_z k_z^2}\Bigg|_{\delta\to-0}=A(\omega)\kappa e^{-\frac{\kappa}{2}L}-B(\omega)\times\kappa e^{\frac{\kappa}{2}L} \tag{29}$$

となる．同様の式を $z=\frac{L}{2}$ において求めこれが ρ_s^{II} にかかわらず解を持ったためには，

$$\frac{\displaystyle\int\frac{dk_z}{\varepsilon_\perp\kappa^2+\varepsilon_z k_z^2}}{\displaystyle\int\frac{ik_z\varepsilon_z e^{ik_z\delta}dk_z}{\varepsilon_\perp\kappa^2+\varepsilon_z k_z^2}\Bigg|_{\delta\to-0}}=-\frac{1}{\kappa}\left(\frac{e^{\kappa L}\mp1}{e^{\kappa L}\pm1}\right) \tag{30}$$

であることが必要であることが求まった．この式から誘電率 ε の $k\to0$ の値が Drude モデルで，たとえば，

$$\varepsilon_z=1-\frac{\omega_{pz}^2}{\omega^2} \tag{31}$$

$$\varepsilon_\perp=1-\frac{\omega_{p\perp}^2}{\omega^2} \tag{32}$$

のように，c 軸方向へのプラズマ振動 ω_{pz} と面内方向へのプラズマ振動数 $\omega_{p\perp}$ を使って書ける場合は，（30）式より

$$\left(1-\frac{\omega_{pz}^2}{\omega^2}\right)\left(1-\frac{\omega_{p\perp}^2}{\omega^2}\right)=\left(\tanh^2\frac{\kappa L}{2}\right)^{\pm1} \tag{33}$$

となることから，ギャップの間隔 L が非常に大きい時にはいわゆる表面プラズマモードになることがわかる．L またが有限の時には振動数が，バルクのプラズマ振動数より低い方にずれることがわかる．しかし(30)式の計算を厳密に実行することは実際には非常に複雑である．

グラファイトの誘電率のバンド計算から[6]，$\omega_{p\perp}\approx$ 0.95 eV，であると推定されているがインターカレイトされた時の表面プラズマモードも今後調べられる必要が

あろう．

Ⅲ まとめ

インターカレイトした層状物質は，電荷の移動を伴う結合が層の間に起きているために複雑であるが，これまでの計算のように非常に簡単にモデル化して，電荷の移動によるクーロン力を分けて取り扱うことにより理解が可能な点もある．直接のクーロン力以外のものは，ここで行ったような平面内での自由電子的扱いが許されるとすると N. Van Kanpen[7] らの考えを使えば，ファン・デァ・ワールス力を与えてくれるものである．今後さらにバンド計算等による誘電率の計算をギャプの大きさ L がいろいろに変化した層間物質に実行し，またそれをX線や電子線のエネルギー吸収と比較することにより，ここでの取り扱いがどの程度妥当なものか評価できるであろう．最近，超格子の物質を作る技術が進み，たとえば GaAs—GaAlAs で層間距離が 40～100 Å のものが作られるようになった． A. Chaplik と M. Krasheninnikov[8] はこの中においての二次元プラズマの可能性を論じている．我々はこの論文で二層の間の二次元プラズマの共鳴を論じたのであるが，彼等のようにすべての層にわたってのプラズマの伝播に拡張することも容易であることを注意しておく．

参考文献

1) J. E. Fischer and T. E. Thompson : Physics Today **31** No. 7, 36 (1978). 井下猛 et al : 日本物理学会誌 **35, 2,** 116 (1980) 等とその中の文献参照
2) Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. **5** ed. F. Levy (D. Reidel, 1979)
3) L. Pietronero, S. Strässler, H. R. Zeller and M. J. Rice : Phys. Rev. Lett, **41**, 763 (1978)
4) S. A. Safran and D. Hamann : Phys. Rev. B **22,** 606 (1980)
5) R. H. Ritchie and A. L. Marusak : Surface Sci. 4, 234 (1966) H. Watanabe : 東京家政大学研究紀要 **18,** (2), 1, (1978)
6) L. G. Johnson and G. Dresselhaus : Phys. Rev. B **7,** 2275 (1973)
7) N. G. Van Kampen, B. R. A. Nijboer and K. Schram : Phys. Letters **26 A**, 307 (1968)
8) A. V. Chaplik and M. V. Krasheninnikov : Solid State Com. **35**, 189 (1980)

Summary

The plasma waves in intercalation compound with higher stage numbers are investigated theoretically. The dispersion relation of coupled two-dimensional plasma waves is presented.