

高ステージ・グラファイト層間化合物の電子構造とC軸方向電荷分布

東大・理 大野隆央 上村 流

高ステージ・グラファイト層間化合物(GIC)のバンド構造,及びC軸方向の電荷分布を決定することは, GICの電子物性のステージ依存性を理解するのに重要であるだけでなく, 高ステージGICにおけるステージ秩序の存在,つまりC軸方向の超格子の安定性に寄与する基本的な機構を調べるために重要である。最近,いくつかのバンド計算が報告されているが,これらの計算では π バンドの電子のみを考慮している。 σ バンドの効果は, インターカラント層(I層)の作る電場の遮蔽に対する誘電定数として,又は π 軌道への反結合 σ 軌道の混ざり率として,経験的にパラメータの形で取り入れられているにすぎない。我々は σ バンドの電子も含めて,第一原理より非経験的に高ステージGICのバンド構造を計算し, σ バンドの効果はC軸方向の不均一な電荷分布を決定するのに本質的に重要であることを示した。

この計算では,高ステージGICにおいて, I層による静電ポテンシャルの層方向の空間的な変化を無視し,又I層に隣接したグラファイト層(C層)間の相互作用を無視した。従って考慮する体系は, I層から余分の電荷を受け取った n 枚のC層よりなる薄いフィルムである。このフィルムに対して,電荷密度汎関数法に基づいた, LCAO法による自己無撞着なバンド計算を行った。LCAOの基底には,炭素原子の1s, 2s, 2p軌道を用い,重なり積分はDV法により求めた。全電荷密度は, Mulliken 近似的に,単一サイトの電荷密度の和の形で表わされるが,この単一サイトの電荷密度は球対称な部分だけでなく,双極子及び四重極子電荷密度も含んでいる。

得られた自己無撞着なバンド構造の一例として,電荷移動の量を100%とした第3ステージGICのバンド構造を図1に示す。図1(b)は π バンドのK点付近での構造の拡大図である。

図1. 3ステージ GIC のバンド構造

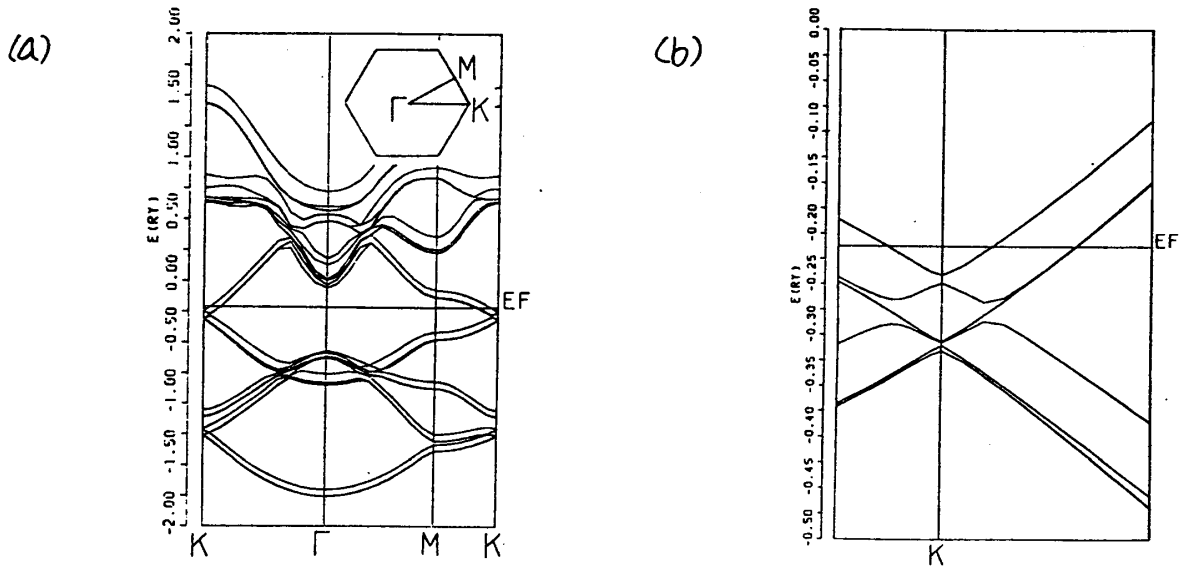


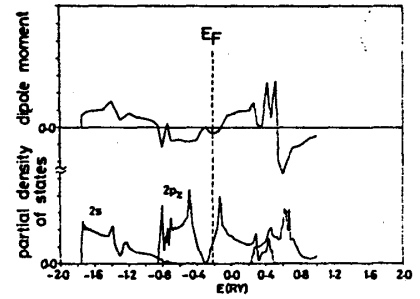
表1. 高ステージ GIC の C 軸方向の電荷分布。(電荷移動の量は 100% とする.)

stage	3	4	5	6
1層	49.34	48.68	48.54	48.52
2層	1.33	1.32	1.27	1.17
3層			0.39	0.31

表1に電荷移動の量を100%とした高ステージ GIC における、C 軸方向の電荷分布を示す。1層とは I 層に隣接した C 層、すなわち bounding 層のことである。この表には I 層から移動した電荷の何%が各 C 層に分布するかが示されている。この C 軸方向の電荷分布は、今までに計算された他の電荷分布と比べて、最も不均一な分布であり、97%以上の電荷が bounding 層に局在し、内部の C 層に存在する電荷の量はわずかである。このような不均一な電荷分布が得られる理由の一つは、 σ 電子の I 層の作る電場による分極効果が π 電子の分極効果と同様に重要であり、しかもその効果が相反していることである。図2に、2s, 2p (π) 軌道を持つ状態密度と、bounding 層に誘起される C 軸

方向の電気双極子の大きさを示す。この図から明らか
 なるように、 σ バンドにより誘起される双極子はI層か
 らの電場を遮蔽する方向に向き、 π バンドによる双極
 子はその逆向きである。この2種類の双極子の和は
 I層の電場を遮蔽する方向に向くが、その大きさはあ
 まり大きくない。従って、I層から移動した電荷の
 わずかの部分のみが、内部のC層に存在することになる。

図2. 第一スチージGIC



このように、 σ バンドを名めて非経験的に得らよるC軸方向の電荷分布は、極めて不
 均一性が強く、内部のC層に存在する電荷の量はわずかである。従ってI層間の相互作
 用はかなり弱いものであり、今の近似の範囲では、静電的な相互作用がスチージ秩序を安
 定させるかは疑問である。今後、この計算で無視したI層による静電ポテンシャルの
 層方向での変化等を考慮し、C軸方向の電荷分布を調べる必要がある。