

高ステージ・グラファイト層間化合物の理論 (電荷密度汎関数法による計算)

東大 理 上 村 洸

第三ステージ以上の高ステージ・グラファイト層間化合物(GIC)では、例えばドナー型を例にとると、挿入原子層からグラファイト層に電子が移る際に、各グラファイト層に電子がどのように分布するか問題になる。直観的に考えれば、挿入原子層は電子がいなくなって正に帯電するから、グラファイト層に移動した電子の大部分は、クーロン力によって挿入原子層に隣接したグラファイト層にいきよせられ、不均一に分布していると思われる。このような層に垂直方向(C軸方向)の各グラファイト層の荷電分布を決定することは、これまでに述べたGICの物性のステージ依存性を理解するのに重要であるばかりでなく、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も重要である。

現在までのところ、実験的にはまだC軸方向の電荷分布を正確に決める段階までに到達していないが、理論的には、日、米、仏、スイス、イタリー等いくつかの理論グループによって計算が進められている。従来の計算ではグラファイトの π 電子のみを考慮して、 σ 電子の効果は誘電定数等のパラメータを用いて経験的に取り入れられているに過ぎず、得られたC軸方向の電荷分布の結果は、パラメータ値の取り方に強く依存している。そこでグラファイトの π 電子のみならず σ 電子をも考慮して高ステージGICのバンド構造を非経験的に計算することが必要になってくる。本研究では、高ステージGICに対する自己無撞着、非経験的なバンド構造計算の方法を大野と共に発展させてきた。

高ステージGICとしては多数の物質が存在するが、これらが多くの共通した特色ある物性を示すことは、GICの電子物性が挿入物質にはあまり依存せず、炭素層上の電子の振舞いによって支配されていることを示唆している。そこで挿入層の構造に依存しない高ステージGICのモデルを採用して、そのモデルに対してバンド構造を計算した。そのようなモデルとして、二枚のイオン化した挿入層で挟まれた n 枚の炭素層よりなるラモルト構造を考え、挿入層は一様な電荷分布をもつ板とみなす。このモデルの利点の一つは挿入層の構造によらない一般性にある。またバンド計算は挿入原子当りの炭素層への電荷移動の量 f のみをパラメータとして行なわれた。

バンド構造は電荷密度汎関数法(Local Density Functional法、略して簡単にLDF法とよぶ)にもとづいたLCAO法を用いて、自己無撞着に計算される。この方法は、大野、上村によって発展させられたものである。解くべき電子方程式は原子単位で

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{j\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r-R_{j\alpha}|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho(r)] \right\} \psi_n(k, r) = E_n(k) \psi_n(k, r) \quad (1)$$

と書かれる。ここで k は 2次元ブリルアン域内の波数ベクトル、 Z_α は単位胞 R_j 内の R_α に位置する炭素原子の電荷である。交換及び相関ポテンシャルとして、次の X_α ポテンシャルを採用し、

$$V_{xc}[\rho(r)] = -3\alpha [(3/8\pi)\rho(r)]^{1/3} \quad (2)$$

α は 0.7 とする。固有関数 $\psi_n(k, r)$ は全電荷密度 $\rho(r)$ と

$$\rho(r) = \sum_{\text{状態}} \psi_n^*(k, r) \psi_n(k, r) \quad (3)$$

で関係づけられ、この $\rho(r)$ は次に式(1)中の LDFポテンシャルを自己無撞着に決めるために用いられる。実際の計算では、全電荷密度 $\rho(r)$ と単一サイトの電荷密度 $\rho_\alpha(r)$ の和の形で表わす近似を用いる。

$$\rho(r) = \sum_{j\alpha} \rho_\alpha(r-R_{j\alpha}) \quad (4)$$

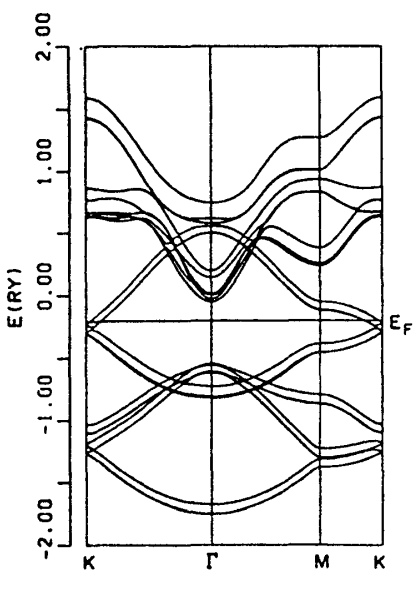
結晶ポテンシャルは、 $\rho(r)$ に対するポアソン方程式の解である静電ポテンシャルと、式(2)の X_α ポテンシャルの和で与えられる。この結晶ポテンシャルは自己無撞着な反復計算の各段階毎に計算されるものである。波動関数は LCAO の基底から構成されるフロク関数により展開される。単一サイトの LDF 軌道と反復計算の各段階毎に計算し、その LDF 軌道と LCAO の基底として使う。グラファイトの σ 軌道及び π 軌道を考慮するために、高ステージ GIC に対する LCAO の基底として炭素原子の $1s$, $2s$ 及び $2p$ 軌道を用いる。重なり積分及びハミルトニアン行列要素に現われる多中心積分は、Discrete Variation の方法により計算され、通常の永年方程式が得られる。永年方程式の解である固有関数から式(3)により全電荷密度が得られるが、その全電荷密度とマリケン近似を適用して式(4)のように単一サイトの電荷密度の和の形で表わす。LCAO の基底に炭素原子の $1s$, $2s$ 及び $2p$ 軌道を用いたため、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。こうして得られた全電荷密度は、次の計算の入力の電荷密度として用いられる。以上の手続きを繰り返し実行して、自己無撞着なバンド構造が得られる。

結果(1) 高ステージ GIC のバンド構造

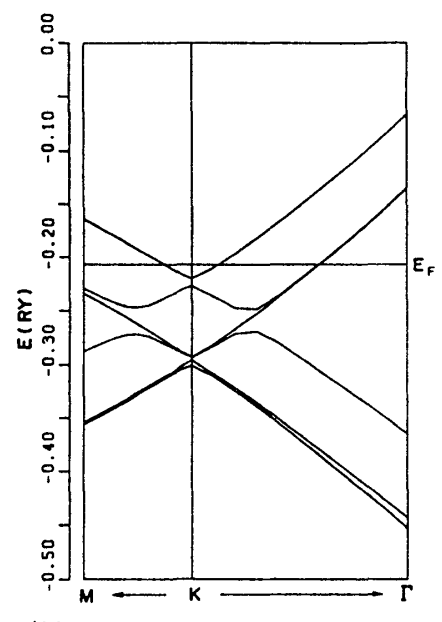
図1に電荷移動の量 f が 1.0 の場合について得られた σ_3 及び σ_4 ステージ GIC の自己無撞着なバンド構造を示す。図1(a)には二次元ブリルアン域の種々の対称線よりのバンド構造が示され、一方図1(b)には k 点近傍での π バンド構造を拡大したものが示されている。図1(b)からわかるように、 π バンド構造には k 点付近で $0.07 R_y$ 程度の大きさのエネルギーギャップがある。このギャップは挿入層から炭素層へ移動した電荷の c 軸方向の分布による静電ポテンシャルに起因するものである。この静電ポテンシャルの効果は、リジッドバンドモデルでは考慮されておらず、図1のバンド構造はリジッドバンドモデルから期待されるバンド構造と大きく異なっている。3つある伝導帯のうち、下側に位置する2つの伝導帯の

波動関数は主に挿入層に隣接した炭素層上に局在しており、一方一番上に位置する伝導帯の波動関数は主に3枚の炭素層のうち中央にある炭素層上に局在している。図1から、挿入層から移動した電荷の大部分は低いエネルギーをもつ2つの伝導帯の状態を占有し、従って最近接炭素層上に局在していることがわかる。どんなステージ数に対しても、得られたバンド構造はほぼ同様の特徴をもち、またこのように炭素の全電子を考慮して得られたπバンドの全体的な特徴は、π電子のみを考慮して計算された他のバンド構造と、その形状は似ている、しかし従来のπバンドのみの計算はパラメータを含んでいて、定量的にはパラメータの大きさによって大きく変化するので、確定的な結論は得られていないからである。

stage 3

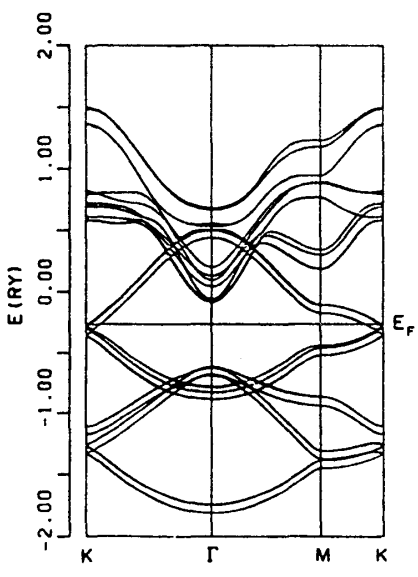


(a)

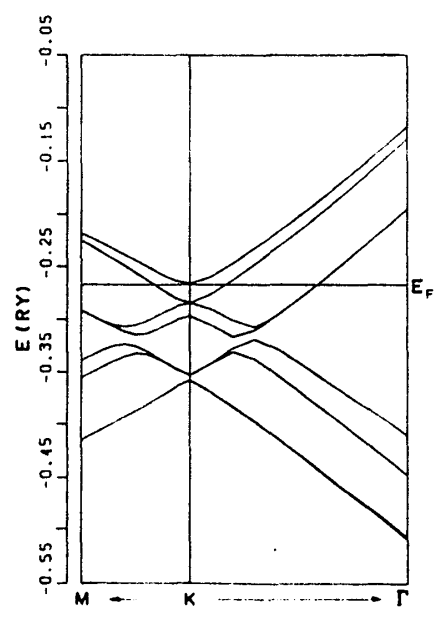


(b)

stage 4



(a)



(b)

図 1

結果(2) C軸方向の電荷分布

表1に自己無撞着なバンド計算から得られた $C_{12}X$ 系の高ステージGICにおけるC軸方向の電荷分布に対する結果と、電荷移動の量子が1.0と0.3の2つの場合について示す。この表には挿入層から炭素層上に移動した全電荷量に対する才し番目の炭素層

上に存在する電荷量の割合 f_i が与えられており、 $\sum_i f_i = 1.0$ となる。ここで炭素層の番号は最近接炭素層を1番として、以下内部の炭素層に向けて順次2,3と番号がつけられている。この表から明らかなように、C軸方向の電荷分布は極めて不均一なものとなっている。すなわち挿入層から移動した電荷のおおむね部分のみが内部の炭素層上に存在し、大部分の電荷は最近接炭素層上に局在している。表1の電荷分布はグラファイトの π 電子はもちろんの電子も考慮して得られた結果であるが、 π 電子のみと考慮した他の計算結果と比べると、不均一性が最も強いものである。このことから電子の遮蔽効果が不均一なC

| stage | layer | f = 1.0 | f = 0.3 |
|-------|-------|---------|---------|
| | | charge | charge |
| 3 | 1 | 0.4934 | 0.4474 |
| | 2 | 0.0133 | 0.1051 |
| 4 | 1 | 0.4868 | 0.4278 |
| | 2 | 0.0132 | 0.0722 |
| 5 | 1 | 0.4854 | — |
| | 2 | 0.0127 | — |
| | 3 | 0.0039 | — |
| 6 | 1 | 0.4852 | — |
| | 2 | 0.0117 | — |
| | 3 | 0.0031 | — |

表 1

軸方向の電荷分布を決定する上で、本質的に重要であることを結論すると共に、従来の π バンドの計算にバンドの影響を誘電定数として取り入れるモデルがよい近似でないことを示した。

表1で電荷移動の量 f が1.0と0.3の場合と比較してみると、電荷移動の量が大きい程C軸方向の電荷分布が不均一になることが分かる。この特徴はグラファイトの π バンドに特有なエネルギー対波数ベクトルの線形な分散関係 $E(k) \propto |k|$ によるものであり、この線形な分散関係が炭素層上の電荷による挿入層の電場に対する遮蔽を非線形なものとする結果である。種々の実験から挿入原子はドナー型の高スピンGICにおいては、ほぼ完全にイオン化されており、 π -アクセプタ型の場合には部分的にしかイオン化していないと考えられている。従って、電荷移動の量が小さいアクセプタ型の高スピンGICにおけるC軸方向の電荷分布は、ドナー型GICにおける電荷分布より均一な分布になると予想される。