

# グラファイトの安定構造

日大生産工 成田 信男 日大生産工 加藤正人  
筑波大物質工 鈴木 修吾

## 1 まえがき

グラファイト(石墨, 黒鉛)は、昔から知られている鉱物で、炭素のみから出来ている。ダイヤモンドやフラーレン、ナノチューブとは同じ、炭素の同素体である。その構造は層が幾重にも重なった層状構造である。その1層の平面構造を図1に示す。炭素が蜂の巣状に結合しており、面内の炭素は強い共有結合で結ばれている。一方、層と層の間は弱いファンデルワールス力で結ばれている。そのため、雲母のような劈開性を持っている。自然界に存在するグラファイトは、層と層の重なり方の違いにより、ABA型とABC型とがある。普通に見られるのは、ABA型である。(ここでは、ABC型については、取り扱わない)層に垂直な方向から見たABA型の構造を図2に示す。

電子状態は、2次元グラファイトはゼロギャップの半導体であるが、3次元グラファイトでは、価電子帯と伝導帯とが僅かに交差する半金属となる。グラファイトそのものは、鉛筆の芯、電池の極、るつぼ、原子炉の炉心など幅広く使われている。また、層間にアルカリ金属や分子などを挿入することにより、グラファイトとは異なった物性(金属と同じ程度の電気伝導性を示したり、超伝導性を示したりする)をもつ化合物、いわゆる、層間化合物となる。そのため、理論、実験の両面から幅広い研究がなされている。

ここでは、(1)グラファイトの安定構造と、(2)層間に働くファンデルワールス力について述べる。まず(1)については、上にも述べたABA型と云って層と層の重なり方が-A-B-A-B-となる構造が自然界に見られ、したがって、安定な構造である。

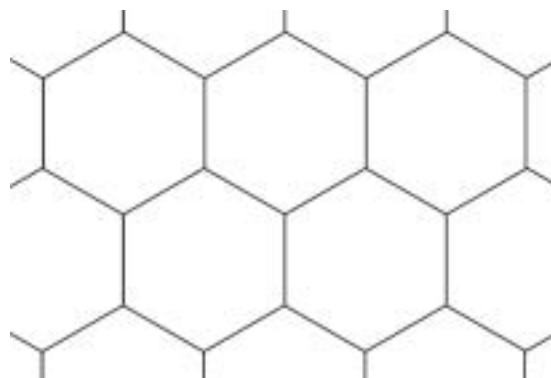


図1 グラファイトの平面構造(AAA型の構造)

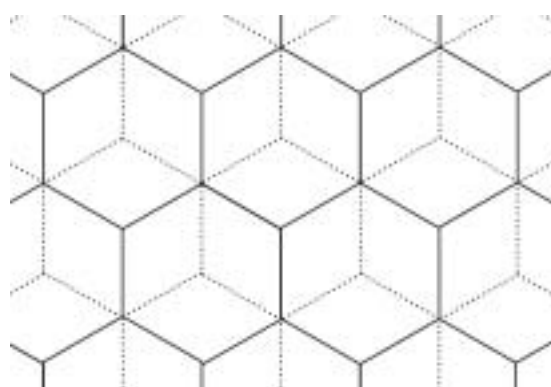


図2 ABA型の構造

ほかの重なり方、たとえば、-A-A-A-A-という構造(上層の炭素原子と下層の炭素原子がすべて、上下に位置する場合でAAA型と呼ぶことにする)は、自然界では普通には見られないため、不安定であるといわれるが、ほかの重なり方についても、結合エネルギーをもとめることにより、安定性がどの程度であるかを調べる。(2)については、安定な構造(ABA型)についてファンデルワールス力の相互作用の大きさを見積もる。ファンデル

ワールス力は、電子密度のゆらぎにより、ある部分に電気双極子が生じ、それがほかの部分に生じた電気双極子と相互作用することによって起こるもので、共有結合やイオン間相互作用に比べると、数百分の一程度と非常に弱い力である。そのため、原理的な面での理論的研究は昔からなされてきたが、具体的に個々の原子や分子についてのファンデルワールス力の理論的、実験的研究は、それほど進んでいない。ここで取り扱うグラファイトについても、研究は少ない。ファンデルワールス相互作用のエネルギー(層間にはたらく引力のエネルギー)は、計算からは、 $\epsilon \approx (20 \sim 26) \text{ meV/atom}$  (\*1, \*2, \*3), 実験からは  $35 \text{ meV/atom}$  (\*4) と定められている。

## 2 計算方法

W. Kohn たちにより、1960 年代に開発された密度汎関数法は分子、結晶、クラスターなど広い分野で応用され、電子状態をもとめる計算方法として成功をおさめている。ここでは、局所密度近似による密度汎関数法を用いた。さらに、実際に方程式を解いてバンドをもとめる計算方法として、Full-Potential LCAO 法を用いた。原理および計算方法については、文献(\*5,\*6,\*7) に述べられているので、ふれない。

実際の計算では、取り扱う物質の構造最適化をまず、おこなう。その際、ブリルアンゾーン内で多くの波動ベクトル  $\mathbf{k}$  の点に対して計算すれば、結果の精度もあがり問題はないのであるが、計算時間がかかり過ぎるようでは、現実的ではない。できるだけ  $\mathbf{k}$  点の数を少なく取って計算すれば、計算時間は短くなる。そのため、はじめに、取り扱う物質が安定に存在できると思われる構造の格子定数(たとえば、実験値)を与えて、十分に大きく  $\mathbf{k}$  点の数をとって計算する。つぎに、それより小さな  $\mathbf{k}$  点の数で同じ計算をして結果を比較し、結果の精度を考えて、 $\mathbf{k}$  点の数を決定する。その  $\mathbf{k}$  点の数で格子定数を変化させていって、結合エネルギーが最大となる格子定数をもった構造を決定する。そのときの構造が一番安定な構造で

あるといえる。 $\mathbf{k}$  点の選び方は、special point から決める方法と 優良格子点法 (\*8)があるが、今回は、後者を用いた。

グラファイトの場合、結合エネルギーとバンド構造を決定するのであれば、 $\mathbf{k}$  点の数は、 $k_x, k_y, k_z$  の各方向に  $n_x, n_y, n_z$  個として  $(n_x, n_y, n_z) = (4, 4, 2)$  の  $4 \times 4 \times 2 = 32$  点で十分であるが、ファンデルワールス相互作用は弱い相互作用であるため、結果として得られる結合エネルギーの精度を高くとる必要がある。そのため、 $\mathbf{k}$  点の数を多くとって、計算をしなければならない。

## 3 結果

上下の層の重なり方の違いにより安定性がどの程度違うかを調べるために、結合エネルギーをもとめた。まず、 $\mathbf{k}$  点の数  $(n_x, n_y, n_z) = (4, 4, 2)$  で計算し、ABA 型と AAA 型で構造の最適化をした。ABA 型の場合、最適化した構造の格子定数は  $a = 2.458$  ,  $c = 3.26$  , AAA 型では、 $a = 2.458$  ,  $c = 3.52$  である。ABA 型構造で実験から得られている値は、 $a = 2.458$  ,  $c = 3.35$  であり、 $a$  は一致するが、 $c$  は 2 %ほど、小さい値が得られる。この違いは計算方法により、異なっており、局所密度近似による方法では、この傾向は一致している。バンド構造も、ほかの研究者によるバンド構造と変わらず、ABA 型の構造と AAA 型の構造の  $\mathbf{k}$  点付近での僅かの違いも含めて正確に計算されている。また、ABA 型と AAA 型の構造の

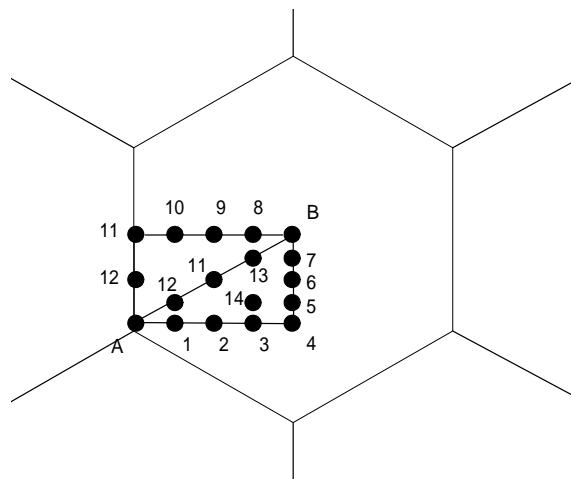


図3 A層に対する上層の炭素位置の指定

結合エネルギーもおかしい値ではないと思われるので、上下の層の重なり方をいろいろと変化させて結合エネルギーをもとめた。図 3 は A 層(下の層)に対してその上の層をずらして、層の重なり方を変化させた各場合を示している。A と書いてある場合は、層に垂直な方向からみて、上層の炭素はすべて A 層と同じ位置に見える、即ち、AAA 型の構造を表している。1 と書いてあるのは、AAA 型で上層をずらし、上層の A 点にあった炭素を 1 の位置に回転せずにくるようにした場合である。B と書いてある場合は、上下の層の関係がちょうど、ABA 型となる場合である。これらの各場合について得られた最適化した構造の格子定数  $c$  と結合エネルギーの関係を図 4 に示す。格子定数  $a$  は、各場合にもほとんど変化しない。この図から、 $c$ 、いいかえれば、層間距離が大きくなれば、結合エネルギーは小さくなっていくことがわかる。

しかしながら、最も安定と考えられる B の場合よりも 1 meV/atom と僅かではあるが、エネルギーの高い場合が幾点か存在する。これは実験結果と矛盾する。この大きさは計算誤差ではありえない。ABA 型、AAA 型ばかりでなく、ほかの重なり構造のバンド図も 1 meV/atom のオーダーの違いを反映して、きれいに変化しているの、何故、結合エネルギーが矛盾した結果をだすのか、理解に苦むところであった。原因があるとすれば、グラフィットはブリルアンゾーンが大きい、微細な点までも反映させるのに  $k$  点の数が足りなかったためであろう。そこで  $k$  点の数を増やして計算を実行した。

まず、構造 B と構造 4、構造 6 について  $k_z$  方向の数を変えて結合エネルギーを計算した。 $(n_x, n_y, n_z)=(4,4,4), (4,4,6), (4,4,8)$  の各場合について計算したが、 $(4,4,2)$  の場合と変わらなかった ( $10^{-3}$  meV/atom のオーダーの変化であった)。ブリルアンゾーンの  $z$  方向での変化はほとんどないという結果が得られた。

つぎに  $x, y$  方向の変化を調べた。 $(n_x, n_y, n_z)=(6,6,2), (6,6,6), (8,8,2), (8,8,8)$  の各場合で計算

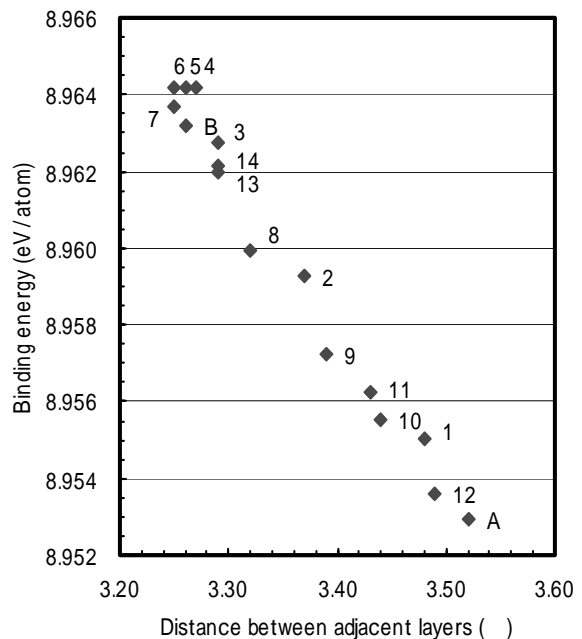


図 4 層間距離と結合エネルギー .(4,4,2)の場合

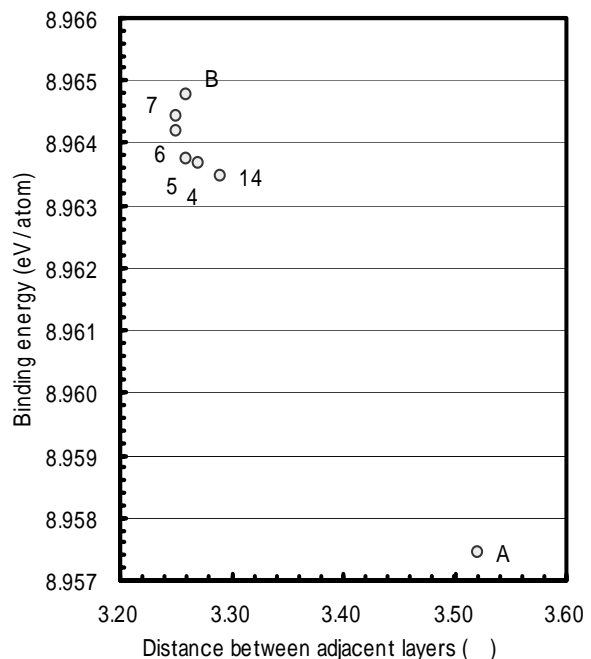


図 5 層間距離と結合エネルギー .(8,8,8)の場合

した。(6,6,2)以上では、構造 B の結合エネルギーが構造 4、構造 6 よりも高くなる。(6,6,2)と(6,6,6)の値の違いは、0.1 meV/atom 程度、(6,6,2)と(8,8,2)の値の違いは、4 meV/atom 程度、(8,8,2)と(8,8,8)の値の違いは、0.2 meV/atom 程度であった。前にもふれたように、 $k$  点の数をも

っと大きく取って計算すればよいが、計算時間が非常に長くなるので、今回は、(8,8,8)で計算することにした。現在得られている結果は、重なり異なるもので、(4,4,2)の場合に構造 B (ABA 型)の値よりも高いか、それに近い値を示した構造および構造 A(AAA 型)である。その結果を図 5 に示す。ABA 型が一番高い結合エネルギー、8.96494 eV/atomとなり、安定であることを示し、矛盾はなくなった。AAA 型の結合エネルギーでも 8.95743 eV/atom あり、高い値である。ABA 型と AAA 型の結合エネルギーの差はおよそ、10 meV/atom である。

つぎに、ファンデルワールス力の相互作用について述べる。2 次元グラファイトの結合エネルギーは $(n_x, n_y) = (8,8)$  で計算してもとめられ、8.94972 eV/atom である。3 次元グラファイト(ABA 型)の結合エネルギーから 2 次元グラファイトの結合エネルギーを差し引いた値が  $z$  方向、即ち、層間に働くものと考えてよいから、ファンデルワールス力の相互作用のエネルギーは、 $(8.96494 - 8.94972) = 0.0152$  eV/atom となる。ここでは、(8,8,8)と(8,8)で計算して得た値はまだ完全には収束していない。(8,8,8)より大きな  $k$  点の数で計算して収束の程度を調べなければいけないが、今回は、まだできていない。そのため、誤差の値は(6,6,6)と(6,6)で計算して得た値、0.0155 eV/atom との差、0.0003 eV/atom くらいであろう。したがって、グラファイトのファンデルワールス力の相互作用のエネルギーは、 $15 \pm 1$  meV/atom となる。

上述した実験および理論から得られているグラファイトのファンデルワールス相互作用の大きさと比べ、オーダーは同じであるが、やや小さい値が得られた。

#### 4 まとめ

グラファイトの安定構造は ABA 型で、AAA 型との結合エネルギーの差は 10 meV/atom 程度である。

グラファイトのファンデルワールス相互作用のエネルギーは、 $15 \pm 1$  meV/atom である。

バンド構造をもとめる場合は、共有結合とかイオン結合など、強い相互作用が支配的であるが、ファンデルワールス相互作用は弱い相互作用であるので、 $k$  点の数をかなり大きくとる必要がある。とくにグラファイトのように、ブリルアンゾーンが大きい場合には、注意が必要である。

#### 「参考文献」

- 1) J.C.Charlier, X.Gonze and J.P.Michenaud, "Graphite Interplanar Bonding: Electronic Delocalization and van der Waals Interaction", *Europhys. Lett.* **28**,(1994). pp. 403~408.
- 2) H.Rydberg, M.Dion, N.Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S.I.Simak, D.C.Langreth and B.I.Lundqvist, "Van der Waals Density Functional for Layered Structures", *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003). pp 126402-1~126402-4.
- 3) M.C.Schabel and J.L.Martins, "Energetics of interplanar binding in graphite", *Phys. Rev. B* **46**, (1992). pp. 7185~7188.
- 4) L.X.Benedict, N.G.Chopra, M.L.Cohen, A. Zettl, S.G.Loue, and V.H.Crespi, "Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite", *Chem. Phys. Lett.* **286**,(1998). pp. 490~496.
- 5) P.Hohenberg and W.Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B* **136**, (1964), pp. 864~871.
- 6) W.Kohn and L.J.Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev. A* **140**, (1965), pp. 1133~1138.
- 7) S.Suzuki and K.Nakao, "A Full-Potential Local-Orbital-Approach to the Density-Functional Calculations of Solids", *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**,(1997), pp. 3881~3886.
- 8) L. K. Hua and Y. Wang, *Applications of Number Theory to Numerical Analysis* (Springer-Verlag, Berlin, 1981).