

総説 密度汎関数法を用いた黒鉛層間化合物の第一原理計算

山本雅博^{1,2}、今村裕典^{2*}

¹ 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

² 京都大学エネルギー理工学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄

Modified on March 8, 2004 4:50 pm

First-principles calculation of graphite intercalation compound with density functional theory

Masahiro Yamamoto^{1,2}, Hironori Imamura²

¹Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Nishikyō-ku, Kyoto 615-8510

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011

First-principle calculations are the state-of-the-art theoretical method to explain the physico-chemical properties of solid and solid surface and owing to the predictability of the theory it gives us the guideline for the material design. In this article recent studies on the first-principles calculation of graphite intercalation compound are reviewed and our first-principles calculations on Li intercalation compounds are also shown. The calculation are in good agreement with the experimental results reported. We also predict some results of the energy barrier for the intercalation of Li to the stepped graphite surface.

KEYWORDS: Graphite Intercalation compounds, First-Principles Calculation, Density Functional Theory

1 はじめに

炭素は、ダイヤモンド・グラファイト・アモルファスカーボン等のバルク系のみならずフラーレンに代表されるクラスター系・カーボンナノチューブ等のワイヤー系等その形態は多彩で、今やナノマテリアルの先頭を走るトップランナーのひとつである。中でもグラファイト層間化合物はリチウムイオン電池の負極への実用が1990年から始まっている実用材料である¹⁾。グラファイト自身は炭素6原子に対して1つのリチウムイオンしかインターカレートしないため、容量を上昇する試みが盛んになされている¹⁾。また、リチウムイオン電池は起電力が高いため非水溶媒系の電解液を用いているが、炭素負極側で電解液の分解による抵抗性皮膜が生成する問題があり、生成機構が明らかになりつつある²⁾。それらの問題を解決するための指針として、グラファイト層間化合物(GIC)の基本物性、GIC表面・界面での物性を実験・理論両面から明らかにすることが必要であると思われる。

第一原理計算は量子力学の基礎方程式である波動方程式から始まり、電子間のクーロン相互作用以外の多体の相互作用に密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)を用いて、経験的なパラメータを使うことなしに系の全エネルギー・原子間力を求める事が可能な理論解析である。系のサイズを大きくできない実用上の問題や、DFT理論に起因する原理的な問題はありますが、固体、固体表面・界面(最近では

液体、固液界面)について多大な成功を収めてきた。第一原理計算の最も成功した例としてカーボンナノチューブの伝導性の予測が挙げられる。グラファイトのシートを丸め込んだとみなされるナノチューブはその径及び巻き方により半導体になったり金属になったりすることが、半経験的^{3,4)}および第一原理計算^{5,6)}により実験結果よりも先に予測された。その後STM-STs測定によりこの予測が実験的に確かめられた^{7,8)}。以上のことは、第一原理計算が物性予測可能性を持っていることを示した代表例の一つとなっている¹⁾。

1985年までのグラファイト層間化合物の電子状態と物性(構造、電気的・磁気的性質、超伝導)に関しては上村と大野による非常にすぐれたレビュー¹⁰⁾があるのでそれ以後の発展でかつ重要と思われる研究についてここでは紹介したい²⁾。また我々が、行った計算結果¹¹⁾についても紹介したい。

2 グラファイト及びGICの理論モデル

材料を対象とする理論計算では、求める物性の精度に応じて、1) 経験的なモデルポテンシャルを用いた分子シミュレーション(分子動力学法・モンテカルロ法)、2) 経験的なパラメータを用いた電子論を考慮に入れた半経験的モデル、3) 完全な量子力学モデルである第一原理計算に大別できる。

¹LDA+GW近似を用いたバンドギャップのより正確な計算が最近報告された⁹⁾。

²上村と大野は、GICの基礎的物性について詳細に記述しているが、リチウムイオン電池開発以前のインターカレーション電池について最終章で言及しているのも興味深い。

*現在所属(株)日鉱金属

炭素を扱う理論においても経験的なポテンシャルを Tersoff¹²⁾ 及び Chelikowsky¹³⁾ が提唱している。また、環境に依存する強結合モデル (Environmental dependent tight binding model) に基づいた半経験的理論が Wang らによって提唱されており^{14, 15)} ダイヤモンド、グラファイト、アモルファスカーボンのみならずフラーレンに代表されるクラスター系、液体についてもその物性を非常によく再現することが知られている。しかしながら、GIC のような電荷移行がある系では電荷移行を考慮したモデルポテンシャルの構築は困難で、通常は電荷移行とポテンシャルを自己無撞着に解く必要がある。従って、経験的あるいは半経験的モデルポテンシャルにより系を精度よく記述することは難しく、第一原理計算が必要となる。

密度汎関数理論 (DFT) に基づいた第一原理計算には様々な手法がある。Schrödinger 方程式に相当する Kohn-Sham 方程式を 3 次元的に解く際に、実空間で解くかフーリエ変換された逆格子空間で解くかで量子化学計算系とバンド計算系に大別される。量子化学計算は孤立分子・クラスター系の計算には良いが、GIC のような周期系には適さない。周期系の物質の電子状態を 3 次元逆格子空間で解く (すなわちバンド計算) 手法として平面波基底系を用いた計算がよく利用されている。平面波基底系を用いた計算の中でも内殻レベルまで考慮した全電子計算である FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 法と結合に關与する価電子のみを考慮した ab-initio 擬ポテンシャル法及びウルトラソフト擬ポテンシャル法がよく報告されている。これらの計算は平面波基底系であるため、LCAO 系基底と異なり平面波の数を増やしていけば計算は単純に収束してゆく。計算に用いる逆格子点の数、FFT 格子点の数、計算するバンドの数、用いる密度汎関数法の種類 [局所密度近似 LDA (Local Density Approximation), 一般化された勾配近似 GGA (Generalized Gradient Approximation) の汎関数形], 電子ポテンシャルの性質に計算精度は依存する。炭素の場合、炭素の p 軌道の擬ポテンシャルは 2p 動径波動関数が nodeless であることから、擬ポテンシャルは深くなり、計算では平面波の数を十分とる必要がある¹⁶⁾。例えば、Troullier-Martins 型の擬ポテンシャルでは、エネルギーが収束するには 1360 eV 程度のエネルギーを持つ平面波が必要であるが、通常の計算では 680 eV 程度のエネルギーをもつ平面波を用いている。ダイヤモンドの場合、平面波を 680 eV から 1360 eV のエネルギーをもつ平面波にまで拡張した場合、エネルギーは 60 meV / atom 程度減少する。炭素の場合グラファイトとダイヤモンドの全エネルギー差は 20 meV / atom であり [計算誤差 (ほぼ 10 meV / atom) と近い値である。]、平面波の数によってグラファイトが安定になったりダイヤモンドが安定になったりするので注意を要する¹⁷⁾。GIC の第一原理計算について述べる前に、グラファイト自身の電子構造についてまず述べたい。

3 強束縛 (TB: Tight Binding) モデルによるグラファイトの電子構造

DFT に基づいた第一原理計算は、計算結果は正確であるがその結果を直感的に解釈することは容易ではない³⁾。ここでは、比較的直感に訴えやすい強束縛 (TB: Tight Binding Approximation) モデルでグラファイトの電子構造について求める方法を説明し、実験結果と比較する。

系の Schrödinger 方程式は

$$H|\psi_{nk}\rangle = \varepsilon_{nk}|\psi_{nk}\rangle \quad (1)$$

となる。ここで、 H は系のハミルトニアン、 $|\psi_{nk}\rangle$ は逆格子空間での k 点におけるバンドの指標 n で表された波動関数、 ε_{nk} は nk で指定される固有値である。 m 番目の格子ベクトル \mathbf{R}_m 、格子内の i 番目の原子位置ベクトル (基:basis) $\vec{\tau}_i$ に中心をもつ局在した波動関数 $\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \vec{\tau}_i)$ を用いた Bloch 和を用いて、波動関数 $|\psi_{nk}\rangle$ は以下のように表される。

$$|\psi_{nk}(\mathbf{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \times \quad (2)$$

$$\sum_{m,i,\alpha} C_{i\alpha,\mathbf{k}}^n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m+\vec{\tau}_i-\mathbf{r})} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \vec{\tau}_i) \\ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,i,\alpha} C_{i\alpha,\mathbf{k}}^n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m+\vec{\tau}_i)} |mi\alpha\rangle \quad (3)$$

$$|mi\alpha\rangle = \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \vec{\tau}_i) \quad (4)$$

ここで、 α は s, p_x, p_y, p_z 等の原子波動関数の軌道を表す指標であり、 $N = \sum_m$ はセルの数である。Eq. (1) の左辺から $\langle 0j\beta|$ を作用させると

$$\sum_{i\alpha} H_{j\beta,i\alpha}(\mathbf{k}) C_{i\alpha,\mathbf{k}}^n = \varepsilon_{nk} C_{j\beta,\mathbf{k}}^n \quad (5)$$

$$H_{j\beta,i\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m+\vec{\tau}_i-\vec{\tau}_j)} \langle 0j\beta|H|mi\alpha\rangle \quad (6)$$

ここで原子軌道はお互いに正規直交系であるとした。

$$\langle m'j\beta|mi\alpha\rangle = \delta_{mm'} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \quad (7)$$

$C_{i\alpha,\mathbf{k}}^n$ は ψ_{nk} の規格化条件から

$$\langle \psi_{nk} | \psi_{nk} \rangle = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha,\mathbf{k}}^{n*} C_{i\alpha,\mathbf{k}}^n = 1 \quad (8)$$

となる。行列要素 $\langle 0j\beta|H|mi\alpha\rangle$ は、運動エネルギー演算子 \hat{T} 及び k 番目のセル、 l 番目の原子に中心をもつポテンシャル $v_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \vec{\tau}_l)$ で

$$\langle 0j\beta|H|mi\alpha\rangle = \langle \varphi_{j\beta}(\mathbf{r} - \vec{\tau}_j) | \hat{T} + \sum_{kl} v_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \vec{\tau}_l) | \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \vec{\tau}_i) \rangle \quad (9)$$

³⁾人によっては、力任せ・計算機任せ、brute force 計算とも言われる。

と書ける。2 中心近似を用いると行列要素は

$$\begin{aligned} \langle 0j\beta|H|mi\alpha\rangle &\simeq \langle \varphi_{j\beta}(\mathbf{r}-\vec{\tau}_j)|\hat{T}+v_j(\mathbf{r}-\vec{\tau}_j) \\ &+v_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\vec{\tau}_i)|\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\vec{\tau}_i)\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

となる。炭素がもつ $2s^22p^2$ の 4 つの価電子の内、3 つの価電子は sp^2 混成軌道を構成しグラファイトシート面内で σ 結合を作る。残りの 1 つの価電子は、シート面に垂直な p_z 軌道より作られる π 軌道を作る。以下この $pp\pi$ 結合について考えよう。 $\alpha, \beta = p_z \equiv z$ と置けば、 $r = |\mathbf{r}_{0j,mi}| = |\mathbf{R}_m + \vec{\tau}_i - \vec{\tau}_j| \neq 0$ の原子間行列要素 (非対角成分) は、

$$\langle 0jz|H|miz\rangle \quad (11)$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{\mathbf{r}_{0j,mi}^z}{r}\right)^2 V_{pp\sigma}(r) \\ &+ \left[1 - \left(\frac{\mathbf{r}_{0j,mi}^z}{r}\right)^2\right] V_{pp\pi}(r) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで $\mathbf{r}_{0j,mi}^z$ は $\mathbf{r}_{0j,mi}$ の z 成分である。

$r = 0$ である原子内行列要素 (対角成分) は、

$$\begin{aligned} &\langle \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}-\vec{\tau}_i)|\hat{T}+v_i(\mathbf{r}-\vec{\tau}_i) \\ &+ \sum'_{mj} v_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\vec{\tau}_j)|\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}-\vec{\tau}_i)\rangle \\ &= \delta_{\alpha\beta}\epsilon_\alpha + \sum'_{mj} I_{\beta\alpha}(|\mathbf{r}_{0i,mj}|) \end{aligned} \quad (13)$$

$$(14)$$

ここで、右辺第 2 項目の和についている ' は $|\mathbf{r}_{0i,mj}| = 0$ を除くことを意味する。また、 $I_{\beta\alpha}$ は

$$\begin{aligned} I_{\beta\alpha}(r) &\equiv I_{\beta\alpha}(|\mathbf{r}_{0i,mj}|) \\ &= \langle \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}-\vec{\tau}_i)|v_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\vec{\tau}_j)|\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}-\vec{\tau}_i)\rangle \end{aligned} \quad (15)$$

で定義され、 p_z 軌道に対して、原子行列要素は

$$\begin{aligned} (E_z)_i &= \epsilon_z + \sum_{mj} \left\{ \left(\frac{\mathbf{r}_{0i,mj}^z}{r}\right)^2 I_{pp\sigma}(r) \right. \\ &\left. + \left[1 - \left(\frac{\mathbf{r}_{0i,mj}^z}{r}\right)^2\right] I_{pp\pi}(r) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

となる。

今、グラファイト単一層 (graphene) を考える。その 2 次元単位格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 及び $\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2$ は、

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}, 0\right) \\ \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0) \end{aligned}$$

$$r_{\text{NN(nearest neighbor)}} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 1.418\text{\AA}$$

$$r_{\text{NNN(next nearest neighbor)}} = a = 2.455\text{\AA}$$

$$\vec{\tau}_1 = 0, \quad \vec{\tau}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2$$

逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ は、

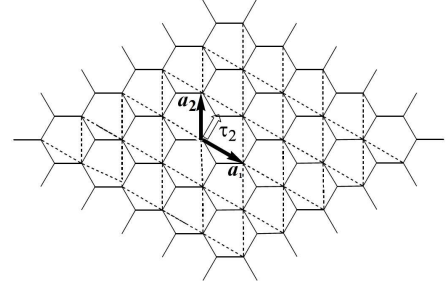


Figure 1: The lattice and basis vector of graphene.

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}(1, 0) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \end{aligned}$$

表面ブリルアン・ゾーン内の対称な点¹⁸⁾を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma} &= 0 \\ \bar{K} &= \frac{1}{3}\mathbf{b}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{b}_2 \\ \bar{M} &= \frac{1}{2}\mathbf{b}_1 \end{aligned}$$

$\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{M} - \bar{K}$ でのバンドを計算しよう。基ベクトルは 2

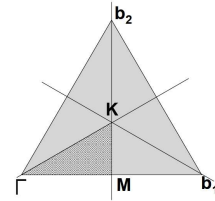


Figure 2: Surface Brillouin zone of graphene.

種類なので解くべき永年方程式は、Eq.(5) から

$$\begin{vmatrix} H_{1z1z} - \epsilon_{nk} & H_{1z2z} \\ H_{2z1z} & H_{2z2z} - \epsilon_{nk} \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

でその解は

$$\begin{aligned} 2\epsilon_{nk} &= H_{11} + H_{22} \\ &\pm \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4(H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21})} \end{aligned} \quad (18)$$

ここで添え字の z は省略した。Xu ら¹⁹⁾による炭素の多態に移植可能な TB パラメータを用いると

$$\frac{V_{pp\pi}(r_{\text{NN}})}{V_{pp\pi}(r_{\text{NNN}})} \simeq 201 \quad (19)$$

となるので最近接原子の $V_{pp\pi}(r_{\text{NN}})$ だけを考えればよい。また、graphene の場合 $\mathbf{r}_{0i,mj}^z = 0$ なので Eq. (12) より $V_{pp\sigma}$

の寄与は考慮しなくてよい。最近接のみの原子間行列要素を考慮すればよいので H_{11}, H_{12} は、

$$\begin{aligned} H_{11} &= \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \langle 01z | H | m1z \rangle \sim \langle 01z | H | 01z \rangle = E_z \\ &= H_{22} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\epsilon_{n\mathbf{k}} = E_z \pm \sqrt{H_{12}H_{21}} \quad (21)$$

となる。Eq. (6) より以下の \mathbf{k} 点に対して H_{12}, H_{21} を求めると、表面ブリルアン・ゾーンでの対称な線に沿った \mathbf{k} 点での電子のエネルギーは

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}} &= E_z \pm [1 + 2 \cos(2\pi t/3)] V_{pp\pi}(r_{NN}) \\ &[\text{for } \bar{\Gamma}(t=0) - \bar{K}(t=1)] \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}} &= E_z \pm \sqrt{5 + 4 \cos(\pi t)} V_{pp\pi}(r_{NN}) \\ &[\text{for } \bar{\Gamma}(t=0) - \bar{M}(t=1)] \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}} &= E_z \pm \{3 + 2[\cos(2\pi t/3) + \cos(\pi + \pi t/3) \\ &+ \cos(\pi - \pi t/3)]\}^{1/2} V_{pp\pi}(r_{NN}) \\ &[\text{for } \bar{M}(t=0) - \bar{K}(t=1)] \end{aligned} \quad (24)$$

となる。例として、 $\bar{\Gamma}$ 点における π 軌道のイメージを Fig. 3 に示す。今、 $E_z = 0$, $V_{pp\pi}(r_{NN}) = -2.9$ eV とした時のバ

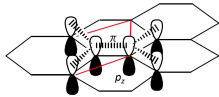


Figure 3: Image of the bonding π orbital at the zone center.

ンド構造を Fig.4 の実線に示す。graphene の LDA+GW 近似 (graphene の場合 LDA 計算と GW 計算ではバンド構造に大きな差は見られない。) による Miyake らによる計算結果⁹⁾ を で示した。結合性の π 軌道は、 \bar{K} 点での縮退およびエネルギー分散は TB 近似と第一原理計算は良く一致した。ただし、反結合状態である π^* 軌道は、TB モデルでは結合軌道と完全に対称であるが、LDA+GW 計算では \bar{K} 点近傍以外では結合軌道と反結合軌道はフェルミ準位に対して対称ではない。

グラファイトでは、grahenene 層が ABAB と積層した構造をもつ。格子ベクトルは、上で述べた 2 つのベクトルに加えて $\mathbf{a}_3 = (0, 0, c)$ が必要となる。ここで、 c はグラファイト面間隔の 2 倍である。basis ベクトルは、上で述べた 2 つの basis (A 層) に加え、B 層では $\vec{\tau}_3 = (1/2)\mathbf{a}_3, \vec{\tau}_4 = (2/3)\mathbf{a}_1 + (1/3)\mathbf{a}_2 + (1/2)\mathbf{a}_3$ となる。ノルム保存擬ポテンシャル (NCP: Norm-conserving Pseudo-Potential) 法で我々が行ったグラファイトのバンド計算結果を Fig.5 に示す。また、グラファイトでの角度分解光電子分光の実験結果²⁰⁾ から求めたバンド構造を、Fig.4 に で示した。グラファイト面間の相互作用により π, π^* 軌道ともに分裂する。特に、K 点で、層方向上下に炭素を持つ basis $\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_3$ の炭素は、フェルミレベル (Fig.4 で

0 eV) で上下に分裂するが、層方向上下に炭素を持たない basis $\vec{\tau}_2, \vec{\tau}_4$ の炭素では graphene のバンド同様準位は分裂しないで 2 重に縮退する。

グラファイト (0001) 基底面を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察すると、面内のすべての原子が観測されるのではなく c 軸方向で上下に炭素を持つ $\vec{\tau}_1$ (または $\vec{\tau}_3$) は STM では観測されない「隠れた原子」である事が示唆された²¹⁾。この現象は上記に示した K 点近傍での電子レベルの分裂によって引き起こされることが第一原理計算により示された^{22, 23)}。低温で pN オーダーの力を測定可能な AFM によるグラファイト (0001) 面の観測で、面内すべての原子像が得られたことから、STM での「隠れた原子」の現象は電子状態に由来することが実験的にも確認された²⁴⁾。 Fig.6 には、ブリル

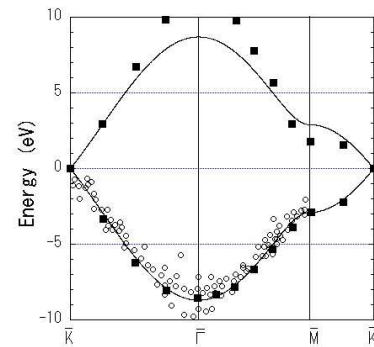


Figure 4: electronic structure of graphene. solid line(TB calculation), filled square(LDA-GW calculation),⁹⁾ open circle (expermental results)²⁰⁾

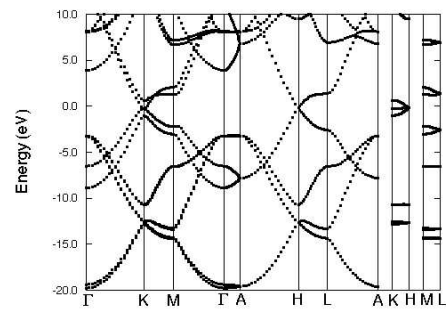


Figure 5: LDA calculation of graphite band

アン・ゾーン内の 816 個の \mathbf{k} 点から求めた状態密度を示す。フェルミレベルで状態密度がゼロになり半金属の状態になっている。また、Fig.7 にはグラファイト面に垂直な面での価電子密度を示す。最近接 C-C 間に価電子が集まる共有結合を有し、グラファイト面間には価電子密度はほとんど無い。この面間にインターカレントが入っていき、グラファイト層

と電子の授受を行う。その他グラファイトのバンド構造の詳細は金森・寺倉の解説²⁵⁾を参照頂きたい。

グラファイトの電子構造に関してはこれらの電子構造をTBモデルで再現することは可能であるが、系の全エネルギーを求めるためには、さらに付加的な項をfittingにより求める必要がある^{15,19)}。また、GICのような電荷の移動がある2成分系のTBモデルによるモデルの構築は容易ではない。一方、第一原理計算では直感的な理解は難しいが、fitting parameterなしに精度良く計算可能な全エネルギー計算から物性を得ることができる。従って、以降はDFTに基づいた第一原理計算について述べる。第一原理計算は材料の物性

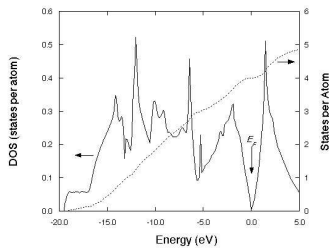


Figure 6: Density of states of graphite.

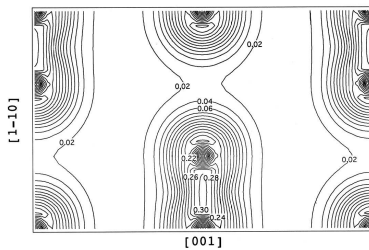


Figure 7: Charge contour of graphite (110) plane.

を説明する上で最も成功してきた理論計算の一つであるが、第一原理計算も問題が無いわけではない。計算量 (CPU 時間) は原子数の3乗、計算容量 (メモリー) は原子数の2乗に比例するため基本セル内の原子数に限界がある。有限温度の物性を得るには、サブ fs の時間ステップで計算する分子動力学と組み合わせる必要があるため、原子数の少ない・短時間の現象以外への適用はいまだに簡単ではない。また、電子間の多体の相互作用をDFTのLDA又はGGAで近似していることによる問題も多い。グラファイトのような層状化合物の場合、面間に働く引力は van der Waals (vdW) 力によるとされている。この引力は電子密度の揺らぎに基づく長距離力なので、LDAやGGAでは説明されない。我々のグラファイト面内 C-C 結合距離と面間距離に関する FLAPW の計算結果を Figs.8,9 に示す。Fig8 は CA 型²⁶⁾ の LDA²⁷⁾ による計算結果で、Fig9 は PBE 型の GGA²⁸⁾ により計算されたものである。LDA、GGA どちらの計算も面内の炭素間距離 ($d = a$) は、実験値の 4.641 au ($1 \text{ au} = 0.529177 \text{ \AA}$) に近い値

となっている。一方、面間隔の距離は、LDA-CA では実験結果 12.654 au よりも 1% 短い結果となったが、GGA では面間隔に安定な位置は見いだせなかった。LDA-CA の場合に良く一致するのはおそらく偶発の産物で、LDA より GGA が近似が悪いことを意味するものではない。ごく最近、vdW-DFT を用いて Rydberg らはグラファイトの面間の vdW 引力を第一原理計算により求めた²⁹⁾。面間の距離は 12% 程度過大評価しているが、経験的なパラメータのない第一原理計算からグラファイトの面間に働く力が vdW 力であることが示された意義は大きい。

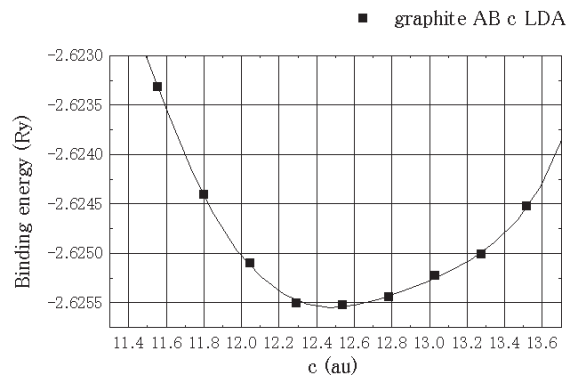
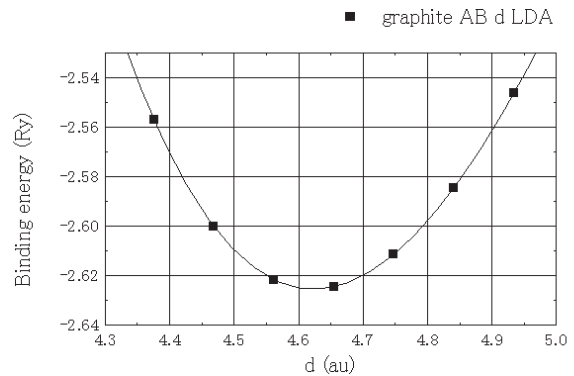


Figure 8: LDA-CA calculation of the energy dependence of the lattice constants of graphite. The upper figure is energy change by the in-plane lattice constant length and the lower figure is the energy change by the interplane lattice constant.

4 GIC の第一原理計算の報告例

以下では、上村と大野による 1985 年のレビュー¹⁰⁾以降に報告された GIC の第一原理計算について紹介する。

Chan らは³⁰⁾、インターカレントとグラファイト層の間の正負の電荷移行と面内 C-C 間距離の増減 (最大 1% 程度) に普遍的な関係があることを、NCPD 法を用いた第一原理計算を用いて示した。また、電荷移行とラマン活性な E_{2g_2} モードおよび赤外活性な E_{1u} モード (Fig. 10 に振動モードを示す。) について第一原理計算とインターカレントを挟む層間にカップリングを仮定して、実験結果を説明した³¹⁾。但し、この計

算では、インターカラントを点イオンとして扱い、MC₂の形で点イオンを配置している。Kohanoffら³²⁾は、ステージ1のLiC₆の構造は、AαAαAαの積層構造がAαAβAγの積層構造に比べてLiC₆当たり14meV安定であることをNCPP法により示した。この値は、我々がNCPP、及びFLAPW法で計算したAB積層グラファイトとAA積層グラファイトの炭素6原子あたりのエネルギー差(82 meV)よりもかなり小さい値である。Ahujaらは³³⁾、FPLMTO(Full-Potential Linearized Muffin-Tin Orbital)法によりLiC₆の電子状態を計算し、電子状態から異方性をもつ周波数依存の複素誘電率、反射率を求め、実験結果と一致することを示した。Hartwigsenらは³⁴⁾、NCPP法を用いてステージ1のアルカリ金属への電荷移動量を求めた。電荷移動量は定義によって任意性があるが、詳細な解析によりLiC₆では0.52、MC₈(M=Na, K, Rb, Cs)では0.7個の電子がアルカリ金属からグラファイト層に移行することを示した。Liの値が小さいのは、C-Li間に共有結合性があるためであることを電子密度の凝集による変化より明らかにした。Kganyagoらは³⁵⁾、Fig.9に示したようにGGAではグラファイト面間の距離が正しく求めることができないことを示した。最近彼らはLDAでは、LiC₆の生成エンタルピー-0.145 eVが実験結果(-0.14 ± 0.01 eV)とよく一致することを示した³⁶⁾。後で示すように、彼らの実験結果の解析には問題があるように思う。Balbuenaのグループでは、Liと電池で使われている非水溶媒系およびグラファイトとの相互作用の量子化学計算³⁷⁻³⁹⁾および分子動力学計算⁴⁰⁾を行い、より実際の応用に近い系について詳細な解析を行った。Hanらも⁴¹⁾非水溶媒の分解について量子化学計算を行い、溶媒の安定性について議論をおこなった。

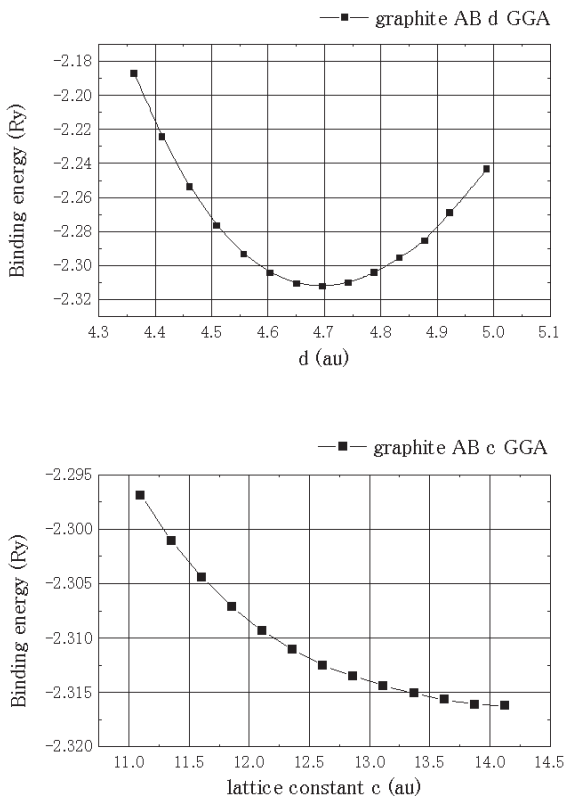


Figure 9: GGA-PBE calculation of the energy dependence of the lattice constants of graphite. The upper figure is energy change by the in-plane lattice constant length and the lower figure is the energy change by the interplane lattice constant.

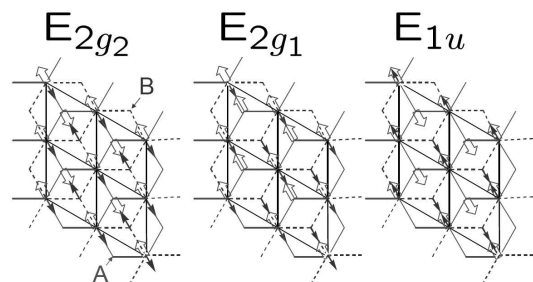


Figure 10: Zone-center optical phonon mode of graphite.

5 Li-GICの第一原理計算：バルク及びステップ表面

5.1 バルク

5.1.1 エネルギー・構造

以上では、1986年以降のGICの第一原理計算についての代表例を簡単に紹介した。以下では、LiのGICのバルクおよびステップ表面における我々のFLAPW(Wien97)法による

計算結果¹¹⁾を紹介したい。FLAPW 計算に用いたパラメータ等計算の詳細はここでは述べないが、前述の理由により密度汎関数は LDA-CA を用い、平面波の数による全エネルギーの収束は事前に十分に検討した。

これまでの報告例を参考に Li のグラファイトへの挿入が Table 1 と Fig. 11 で示されるステージおよび面内構造をとるとし、全エネルギーの計算を行った。グラファイト層の積層構造は LiC₆ で報告されている⁴²⁾ AAA 構造とした。

Table 1: The stage and intra-plane superlattice structure of Li-GiC for first-principles calculation. * means that the structure is the hypothetical one.

Li-GiC	Stage structure	in-plane structure
LiC ₂	Stage-1	1 × 1
(High pressure phase)		
LiC ₄ *	Stage-1	1 × 2
LiC ₆	Stage-1	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
LiC ₈	Stage-1	2 × 2
LiC ₁₂	Stage-2	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
LiC ₁₆	Stage-2	2 × 2

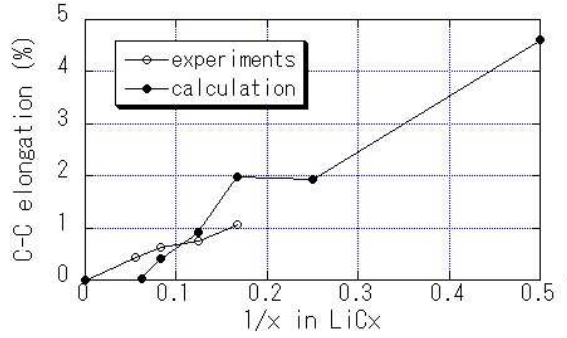


Figure 12: Elongation of the nearest neighbor C-C distance with the Li intercalation. $\theta = 1/x$ of LiC_x.

定義した。

$$\mu_{\text{tot}} = \frac{\partial [N_{\text{Li}} E(\theta)]}{\partial N_{\text{Li}}} = E(\theta) + \theta \frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} \quad (28)$$

その結果を以下に示す。生成エネルギーは LiC₆ に相当する

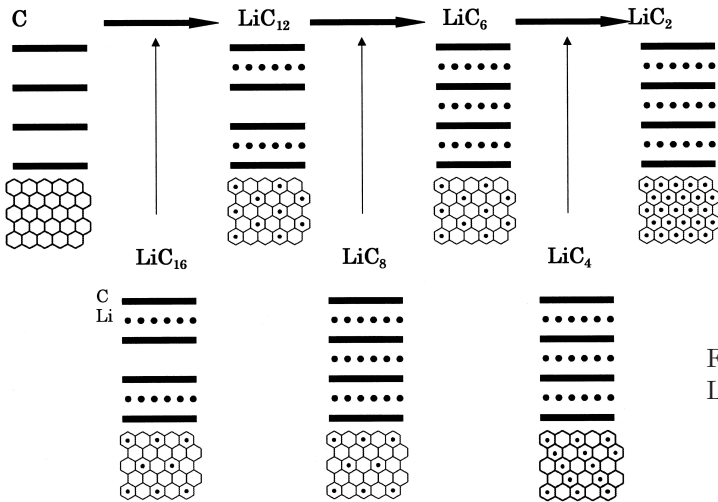


Figure 11: Li intercalation process to graphite

全エネルギー計算により構造最適化された Li-GiC 系のエネルギー、格子定数および対応する実験値を Table2 に示す。グラファイト及び LiC₆ での格子定数は報告されている実験結果と良く一致した。Li の挿入に伴う C-C 最近接距離の変化を Fig.12 に示した。LiC₆ までの格子の面内方向の伸びは実験結果とよく一致した。

エネルギーに関して、以下の反応を考える。



Li 原子当たりの $E(\theta)$ を以下のように定義すると

$$E(\theta) = E_{\text{LiC}_x(\text{LiG})}^{\text{total}} - E_{\text{C}_x(\text{graphite})}^{\text{total}} - E_{\text{Li}(\text{bcc solid})}^{\text{total}} \quad (26)$$

$$\theta = 1/x \quad (27)$$

(θ が大きいほど、Li は高濃度になることに注意。) Li 原子 1 個の出入りに関する化学ポテンシャル μ_{tot} を以下の式で

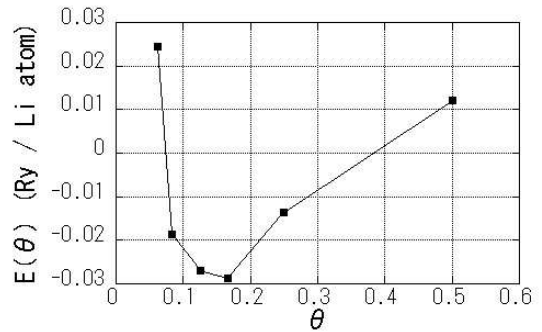


Figure 13: $\theta (= 1/x \text{ of LiC}_x)$ dependence of energy $E(\theta)$ of Li-GiC.

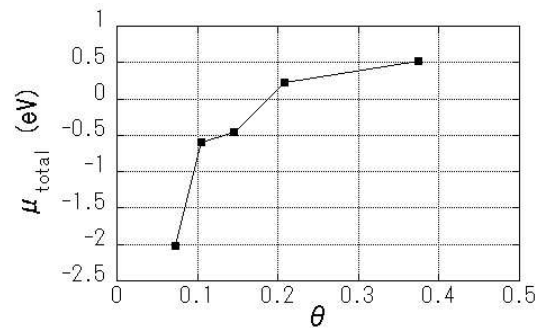


Figure 14: Calculated chemical potential of Li-GiC

濃度で最大になった。化学ポテンシャルを求める際に、 $\partial E / \partial \theta$ は、Fig. 13 中に示されている直線より求め、直線の中点における化学ポテンシャルを求めた。Fig.14 に化学ポテンシャルの計算結果を示す。この結果は、以下のような解析により実験結果と直接比較可能である。実験では、以下の模式図 (Fig.15) に示すような Li/Li⁺ 基準での開回路電位差が求められている。このときの、開回路電位差 ΔV は電気化学ポ

Table 2: Calculation results for Li-GIC. E is the energy per cell and $1 \text{ Ry} = 13.60569 \text{ eV}$. d is the Li-Li nearest neighbor distance in the intercalant layer, c is the stage length, and $p = l/c$ where l is the distance of the graphite layers between which there is no Li intercalant layer. $1 \text{ au} = 0.529177 \text{ \AA}$

	E [Ry]	d [au]	c [au]	p	a (in-plane C-C length)[au]
AA(C ₂)	-1.311	4.620	6.843	-	2.667
AB(C ₄)	-2.626	4.627	12.502	-	2.671
AB (exp.)		4.641	12.654	-	2.679
LiC ₂	-1.4333	4.841	6.446	-	2.795
LiC ₄	-2.7721	4.717	6.637	-	2.723
LiC ₆	-4.1002	8.173	6.697	-	2.724
LiC₆ (exp.)		8.133	7.003	-	2.711
LiC ₈	-5.4115	9.339	6.676	-	2.696
LiC ₁₂	-8.0291	8.047	12.688	0.467	2.682
LiC ₁₆	-10.6119	9.257	12.423	0.479	2.672

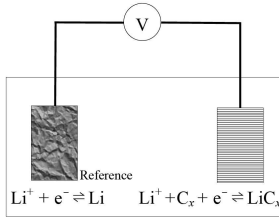


Figure 15: schematic diagram of the electrochemical cell to determine the open circuit voltage (OCV) of Li-GIC vs Li/Li⁺.

テンシャルの考察により

$$e\Delta V = \mu_{\text{Li}}^0 + \mu_{\text{C}_x}^0 - \mu_{\text{LiC}_x}^0 \quad (29)$$

$$= -\mu_{\text{tot}} \quad (30)$$

となり、Fig.14の縦軸の反対符号が実験結果から得られる開回路電位と一致する。上で述べたKganyagoらの生成エネルギーを電位と比較したのが正しくない理由は、この点にある。実験結果では、Liの占有率が増加するにつれて電位は減少し、第4ステージから第一ステージまでは0 - 200 mV vs Li/Li⁺であることが知られている。電位の濃度依存性およびその値は我々の計算結果と一致している。

5.1.2 Liのバルク内での移動：ポテンシャル障壁

Li-GICでの、Liのインターカレーション層内および面垂直方向の移動の障壁を、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 面内超格子構造を保ちLiの位置を変えながら全エネルギーを計算することにより求めた。ただし、面内および面間の格子定数にはLiC₆の最安定構造の値を用いた。それぞれの計算結果を、Fig16, Fig17に示す。面内方向では、六角形構造の中心直上の安定なサイトからグラファイト直上(ポテンシャル障壁は35 mRy = 480 meV)およびグラファイト原子中点の直上(28 mRy = 380 meV)への障壁は温度に換算して4400 K - 5500 Kであり、室温(300 K)の十数倍であるのに対して、グラファイトの六角構造の中心を横切る垂直方向の障壁(670 mRy = 9.1 eV, 110000 Kに相当)は面内方向に比べて20倍以上大きく、基底面の障壁を越えて移動することは考えにくい。

このことは、リチウム挿入は基底面からはおこらないという実験結果と一致する。

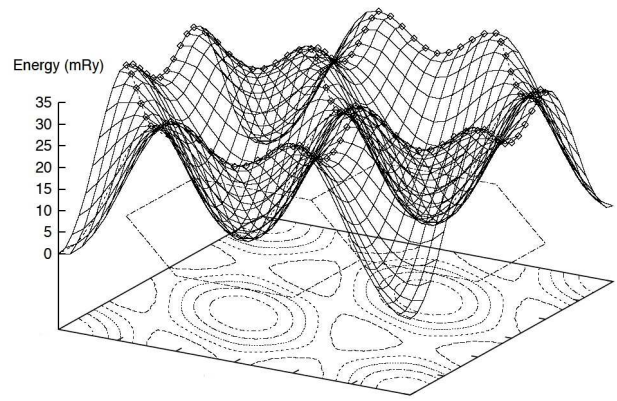


Figure 16: 3D plot of the energy barrier of Li transfer in the Li intercalant layer of LiC₆.

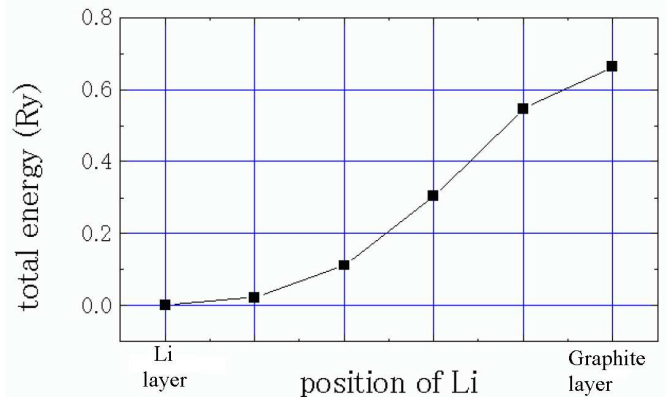


Figure 17: Energy barrier of Li transfer in the normal direction of Li intercalant layer of LiC₆.

5.2 グラファイトステップエッジからのリチウムの挿入

上で示したように、グラファイトの基底面からリチウムが挿入することはほとんど不可能である。従って、グラファイト

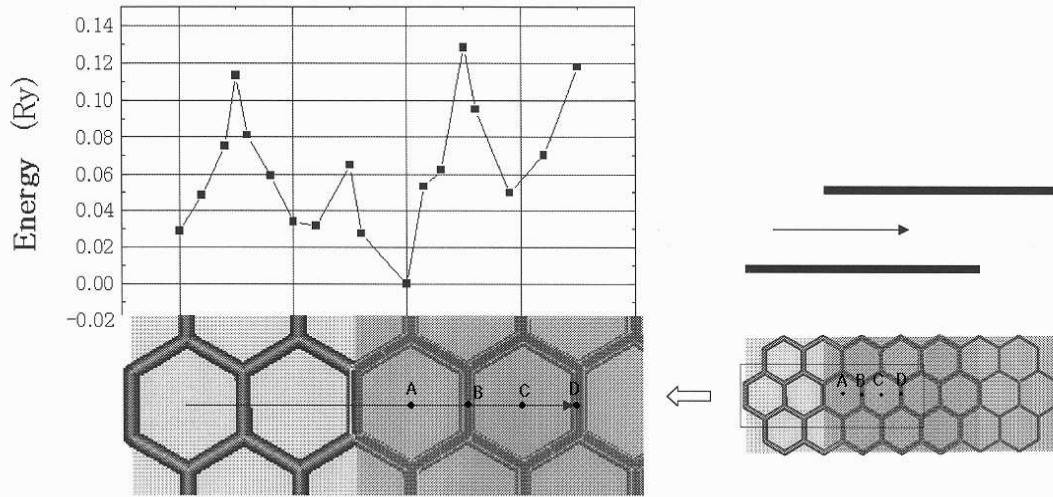


Figure 20: Energy barrier for Li intercalation to the stepped graphite surface(SSG). The arrow in the figure is the step-up direction.

トの端面すなわちここでは階段状の SSG(Stepped Surface Graphite) から Li がどのように挿入していくのかを調べた。C(S)-[3(001)-(302)] 構造をもつ SSG の電子構造は Kobayashi らによって報告されており、ステップに局在した電子レベルがフェルミレベルに現れることを報告した⁴³⁾。我々は、Fig.18 に示すような C(S)-[2(001)-(2 $\bar{1}$ 1)] 構造をもつ SSG ヘリチウムが挿入していく時のエネルギーを求めた。グラファイトは本来層構造が AB 積層構造であるが、LiC₆-GIC ではグラファイト層は AA 構造をとることを考慮してここでは AA 構造にした。単位セル内には炭素 12 原子、リチウム 2 原子

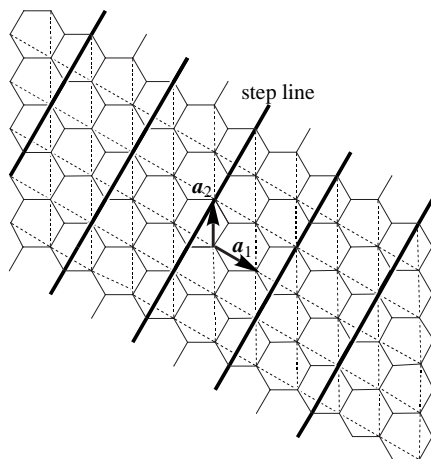


Figure 18: Top view of the stepped C(S)-[2(001)-(2 $\bar{1}$ 1)] surface. The thick line is the step edge line.

をもつ 2 層構造の格子について計算を行った。計算に用いたユニットセルを、Fig.19 に示す。グラファイト層の面間隔は 6.676 au とした。リチウムの位置による格子の緩和は考慮しなかった。計算結果を Fig.20 に示す。リチウムは、層間の間を Fig.20 に示すように層の中間、ステップエッジの外

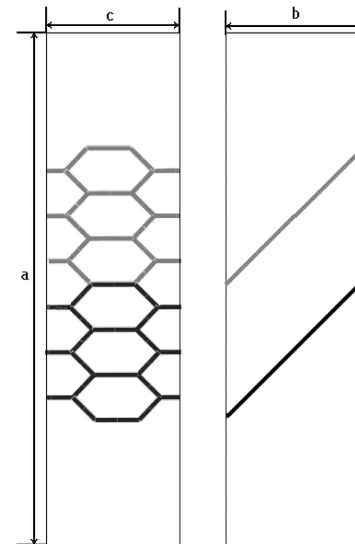


Figure 19: Schematic diagram of the unit cell for the calculation of stepped surface graphite. a , b , and c are 32.7093, 11.5588, and 8.17731 au, respectively.

側（薄い灰色の部分）から [100] 方向にグラファイト層内部（濃い色の部分）移動させた。グラファイト表面での、移動の障壁は 1.09 eV、ステップエッジを越える時の障壁は 0.48 eV、Fig.20 に示した A→B→C では、最大の 1.77 eV であり、C→D では 0.95eV である。A サイトはまた他のどのサイトよりも安定である。以上より我々の当初の予想とは異なり、ステップエッジを越える時の障壁はむしろ小さく、安定な A サイトから内部に移動する時の障壁が大きいことが明らかとなった。障壁の値 1.77 eV は、LiC₆ での、面内方向での値 (0.4 eV) よりも 4 倍以上大きい、基底面を通過する際の障壁 9.1eV よりも、はるかに小さい。リチウムのインタカレーションがステップ（エッジ面）から進行するという実験結果と一致するが、その障壁はかなり大きいことが明らかとなった。

6 まとめ

グラファイトおよび Li-GIC のこれまでの報告例および我々の計算結果について述べた。計算は、周期的な系にのみ限られており、また非水溶媒系が存在しないこと等現実の電気化学系との間には大きな隔たりがあるが、ミクロスコピックな観点にたった分光実験等の実験結果の積み重ねと理論計算の突き合わせによって、Li-GIC の電気化学を新たな視点から見直すことができるかもしれない。

7 謝辞

この研究を行うにあたって、共同研究者の香港科学技術大学物理学科の C. T. Chan 教授、Ames 研究所-アイオワ州立大物理学科の K. M. Ho 教授、Max-Plank 金属研究所の C. Elsässer 博士に感謝いたします。また、GIC につきまして議論頂きました京都大学工学研究科の安部武志先生に感謝いたします。

文献

- J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* **414** (2001) 359–367.
- S.-K. Jeong, Studies on surface film formation on graphite negative electrodes in lithium-ion batteries, Phd thesis, Dept. Energy and Hydrocarbon Chem., Kyoto University, Kyoto (2001).
- N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors - graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1579–1581.
- R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Electronic-structure of chiral graphene tubules, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2204–2206.
- J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, Are fullerene tubules metallic, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 631–634.
- X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, S. G. Louie, Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1878–1881.
- J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature* **391** (1998) 59–62.
- T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* **391** (1998) 62–64.
- M. Miyake, S. Saito, Quasiparticle band structure of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **68** (2003) 155424+1–5.
- 上村 洸, 大野 隆央, エキゾチックメタル GIC, 2nd Edition, Vol. 7 of 物理学最前線, 共立, 東京, 1985, Ch. 1, pp. 1–92. [in Japanese] [H. Kamikura and T. Ohno, Exotic Metal GIC (Buturigaku Saizensen vol. 7) (Kyoritu, Tokyo, 1985) pp.1-92.]
- 今村 裕典, グラファイトへのリチウムのインターカレーションに関する理論的研究, 京都大学修士論文, 京都大学大学院エネルギー科学研究科 (March 2000). [in Japanese]
- J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 5566–5568.
- J. R. Chelikowsky, Formation of c 60 clusters via langevin molecular dynamics, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 12062–12070.
- C. Z. Wang, K. M. Ho, Tight-binding molecular dynamics studies of covalent systems, Vol. 93 of *Advances in Chemical Physics*, 1996, pp. 651–702.
- M. S. Tang, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, Environment-dependent tight-binding potential model, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 979–982.
- N. Troullier, L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993–2006.
- C. T. Chan, Private communications.
- 柳瀬 章, ブリルアン・ゾーンとは, パリティ物理学コース, 丸善, 1997. [in Japanese] [A. Yanase, What's Brillouin Zone? (Maruzen, Tokyo, 1997)]
- C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, A transferable tight-binding potential for carbon, *Phys. Rev. B* **44** (1992) 6047–6054.
- H. Nishimoto, T. Nakatani, T. Matsushita, S. Imada, H. Daimon, H. Suga, Two-dimensional angular distribution of photoelectrons of single-crystal graphite, *Phys. Rev. B* **8** (1996) 2715–2732.
- G. Binnig, H. Fuchs, C. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, E. Tosatti, Energy-dependent state-density corrugation of a graphite surface as seen by scanning tunneling microscopy, *Europhys. Lett.* **1** (1986) 31–36.
- D. Tomanek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz, J. Clarke, Theory and observation of highly asymmetric atomic-structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7790–7793.
- D. Tomanek, S. G. Louie, 1st-principles calculation of highly asymmetric structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 8327–8336.
- S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart, C. F. Quate, Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100** (2003) 12539–12542.
- 金森, 米沢, 川村, 寺倉, 固体-構造と物性, Vol. 7 of 岩波講座現代の物理学, 岩波書店, 1994, Ch. 4 章. [in Japanese] [J. Kanamori, F. Yonezawa, K. Kawamura, K. Terakura, Solid-Structure and Physical Properties (Iwanami, Tokyo, 1994) Chap. 4]
- D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. B* **45** (1980) 566–569.
- J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048–5079.
- J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–3868.
- H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schroder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, Van der Waals density functional for layered structures, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 126402.
- C. T. Chan, W. A. Kamitakahara, K. M. Ho, P. C. Eklund, Charge-transfer effects in graphite intercalates - abinitio calculations and neutron-diffraction experiment, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1528–1531.
- C. T. Chan, K. M. Ho, W. A. Kamitakahara, Zone-center phonon frequencies for graphite and graphite-intercalation compounds - charge-transfer and intercalate-coupling effects, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3499–3502.

- 32) J. Kohanoff, G. Galli, M. Parrinello, Theoretical-study of lic6, *J. Phys. IV* **1** (1991) 351–356.
- 33) R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, B. Johansson, Calculated electronic and optical properties of a graphite intercalation compound: Lic6, *J. Phys.-Condes. Matter* **9** (1997) 9845–9852.
- 34) C. Hartwigsen, W. Witschel, E. Spohr, Charge density and charge transfer in stage-1 alkali-graphite intercalation compounds, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 4953–4959.
- 35) K. R. Kganyago, P. E. Ngoepe, Effects of local and gradient-corrected density approximations on the prediction of the intralayer lattice distance c , in graphite and lic6, *Mol. Simul.* **22** (1999) 39–44.
- 36) K. R. Kganyago, P. E. Ngoepe, C. R. A. Catlow, Ab initio calculation of the voltage profile for lic6, *Solid State Ion.* **159** (2003) 21–23.
- 37) A. Marquez, A. Vargas, P. B. Balbuena, Computational studies of lithium intercalation in model graphite in the presence of tetrahydrofuran, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3328–3334.
- 38) Y. X. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P. B. Balbuena, Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: Reduction mechanisms of ethylene carbonate, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11708–11718.
- 39) Y. X. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki, P. B. Balbuena, Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: How does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive?, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4408–4421.
- 40) A. Marquez, P. B. Balbuena, Molecular dynamics study of graphite/electrolyte interfaces, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A624–A635.
- 41) Y. K. Han, S. U. Lee, J. H. Ok, J. J. Cho, H. J. Kim, Theoretical studies of the solvent decomposition by lithium atoms in lithium-ion battery electrolyte, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 359–366.
- 42) C. M. Lee, S. H. Yang, B. J. Mun, P. N. Ross, Surface structure of lithiated graphite by x-ray photoelectron diffraction, *Surf. Sci.* **477** (2001) 126–132.
- 43) K. Kobayashi, Electronic-structure of a stepped graphite surface, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 1757–1760.