

1996 年度 修士論文

グラファイトクラスターの  
Li 過剰吸着とラマン強度

9530041

中平 政男

電気通信大学 大学院 電子工学専攻 電子デバイス工学講座

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

木村 忠正 教授

提出日 平成 9 年 2 月 5 日

# 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	背景	1
1.1.1	グラファイト層間化合物	1
1.1.2	Li 2 次電池	3
1.1.3	Li <sub>12</sub> C <sub>60</sub>	4
1.1.4	GIC 以外の陰極材料	5
1.1.5	グラファイトのラマンスペクトルと電子状態	7
1.2	研究目的	10
<b>2</b>	<b>計算方法</b>	<b>11</b>
2.1	MOPAC93	11
2.1.1	MOPAC の概要	11
2.1.2	PM3 法	13
2.1.3	MOPAC のオプション	15
2.1.4	入力データの作成方法	16
2.1.5	状態密度の計算方法	18
2.2	ラマン強度	18
2.2.1	ラマン散乱の原理	18
2.2.2	ラマン強度の計算方法	19
2.3	計算モデル及び計算条件	22
2.3.1	計算モデル	22
2.3.2	計算条件	23
<b>3</b>	<b>結果及び考察</b>	<b>25</b>
3.1	C <sub>96</sub> Li <sub>x</sub> 、C <sub>96</sub> H <sub>y</sub> Li <sub>x</sub>	25

3.1.1	$C_{96}Li_1$	25
3.1.2	$C_{96}Li_1H_{24}$	28
3.1.3	$C_{96}Li_7$	32
3.1.4	$C_{96}Li_7H_{24}$	36
3.1.5	$C_{96}Li_7H_{20}$ 、 $C_{96}Li_7H_{16}$	37
3.1.6	$C_{96}Li_{26}H_{24}$	43
3.2	ラマン強度	45
3.2.1	$C_{60}$	45
3.2.2	グラファイトクラスター	47
<b>4</b>	<b>結論</b>	<b>54</b>
<b>A</b>	<b>MOPAC の入力 DATA</b>	<b>58</b>
<b>B</b>	<b>MOPAC DATA の加工方法</b>	<b>61</b>
B.1	Xmol 用 xyz 座標 DATA への変換	61
B.2	Xmol 用分子振動アニメーション DATA、分子振動ベクトル DATA への変換	62
B.3	ラマン強度計算プログラム	62
<b>C</b>	<b>プログラムソース</b>	<b>63</b>
C.1	ラマン強度計算	63
C.2	状態密度計算	68
<b>D</b>	<b>著者の学外における発表実績</b>	<b>73</b>

# 第 1 章

## 序論

本章では、まず本研究に至るまでの背景を述べ、次いで研究の目的を述べる。

### 1.1 背景

大容量かつ軽量の 2 次電池 (蓄電池) の開発は、電気自動車や太陽光発電のプロジェクトから強く望まれおり、初期に陰極に Li 金属を用い、陽極に  $\text{MoS}_2$  を用いたものが製品化されたが、充放電を繰り返すと陰極にデンドライト (樹枝状析出物) が発生し、サイクル特性の劣化や放電容量の低下を引き起こし、最悪な場合発火、爆発といったような危険性があることが判明した。そのために Li 金属に代わる陰極材料として炭素材料が注目された。炭素材料の中でも特に、層間に様々な原子や分子を取り込むことのできるグラファイトが注目され、そこから派生する幾つかの炭素材料が、電極として精力的に研究されている。以下に、代表的な炭素材料を概説する。

#### 1.1.1 グラファイト層間化合物

グラファイトの層間に異種物質が挿入されることをインターカレーション (intercalation) といい、それによってできた化合物のことを黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation Compounds:GIC) と呼ぶ [1]。また、GIC では図 1.1 ~ 1.3 のように、層間に挿入される物質が数枚のグラファイト層を隔て、規則正しい積層構造をとる。これをステージの存在と呼び、グラファイト層  $n$  枚ごとに挿入物質があるとき、第  $n$  ステージ GIC と呼ぶ。

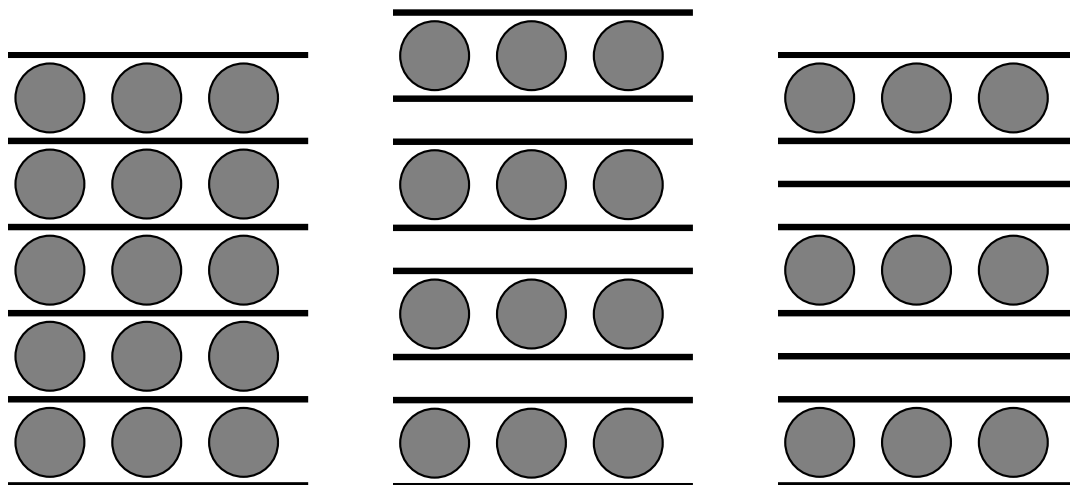


図 1.1: 第 1 ステージ GIC<sup>1</sup> 図 1.2: 第 2 ステージ GIC<sup>2</sup> 図 1.3: 第 3 ステージ GIC<sup>3</sup>

グラファイトの層間に最も多く Li が入っているときの面内構造は、図 1.4 のようになり、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造と呼ばれ、組成比は Li:C=1:6 になることが良く知られている。

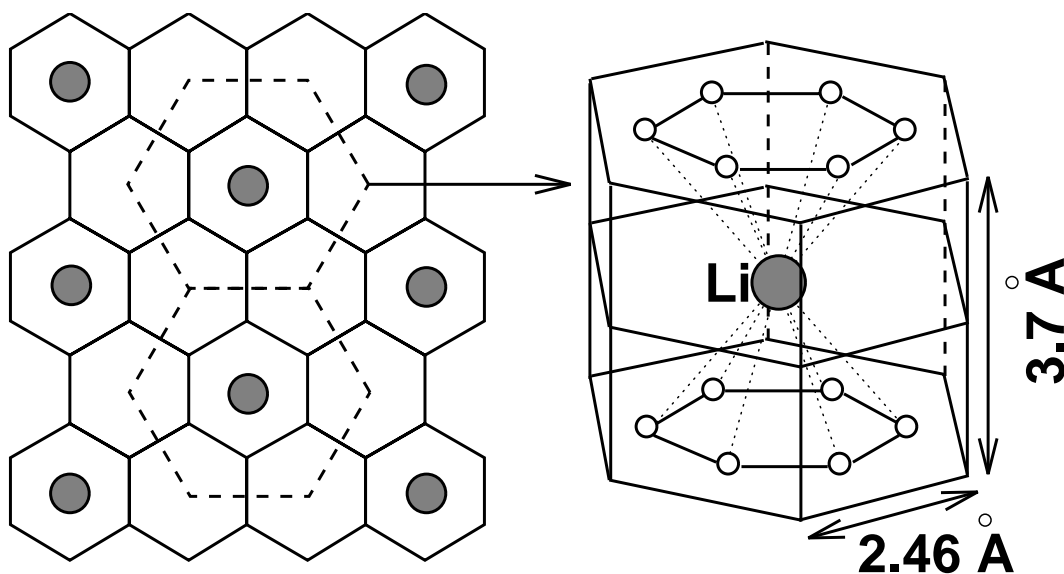


図 1.4: 第 1 ステージ Li GIC の面内構造<sup>4</sup>

同じように、K では図 1.5 のようになり、 $2 \times 2$  構造と呼ばれ、組成比は K:C=1:8 になる。このように GIC では挿入原子によって構造や組成比が異なり、その主な原因

<sup>1</sup>/home2/studentsnaka/tex/m96naka/eps/stage1.eps, 以下 directory は全て同じ

<sup>2</sup>stage2.eps

<sup>3</sup>stage3.eps

<sup>4</sup>GIC-1st.eps

は原子半径などである。

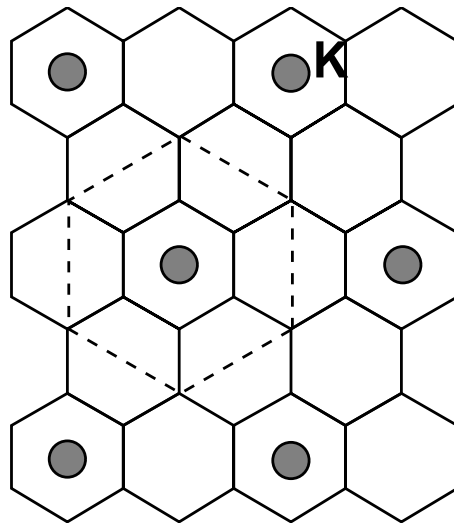
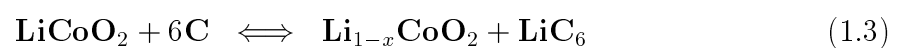
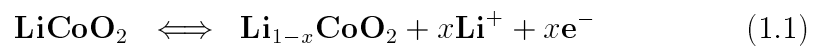


図 1.5: 第 1 ステージ K GIC の面内構造<sup>5</sup>

### 1.1.2 Li 2 次電池

最近では、実際に陽極に  $\text{LiCoO}_2$  を用い、陰極にグラファイトを用いた 2 次電池が製品化されている [2]。この電池では、陽極で式 (1.2) のような反応が進行し、陰極では式 (1.3) のような反応が進行する。全体では式 (1.3) のような反応が進行する。



その時の電池の全体図を図 1.6 に示す。充電するときは陰極のグラファイトの層間に Li が入り、放電するときは、グラファイト層間の Li が抜け出し、陽極の  $\text{LiCoO}_2$  の層間に入り込む。

<sup>5</sup>GIC-K.eps

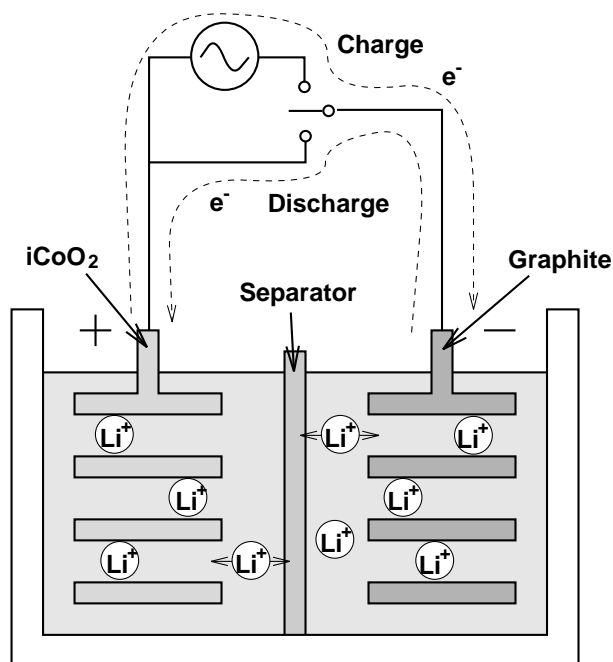


図 1.6: Li イオン電池の反応モデル<sup>6</sup>

しかし、陰極に GIC を用いた電池では理論上第 1 ステージ GIC での放電容量以上は望めないので、さらに高容量化するために、様々な形態の炭素について研究がなされている。

### 1.1.3 $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$

グラファイトやダイヤモンドと並び、炭素の第 3 の形態として 1985 年に H.W.Kroto らによって発見されたフラーレン [3] では、 $\text{C}_{60}\text{Li}_x$  クラスターの質量分析が行なわれており、 $\text{C}_{60}\text{Li}_{12}$  が最も安定に存在することが分かっている [4]。その構造は、図 1.7 のようになっている。この場合、組成比は  $\text{Li}:\text{C}=1:5$  となる。したがって、グラファイト以外の形態では、組成比  $\text{Li}:\text{C}=1:6$  以上が期待できることが分かる。

著者は卒業研究において、 $\text{Li}_x\text{C}_{60}$  ( $x=1 \sim 12$ ) について電子状態、最適化構造の計算を行なった。卒業研究で得られた成果を以下にまとめる。

- Li のつき方は、Li 同士が最も近くに配置される構造が最安定である。
- Li の数が増加すると、 $\text{C}_{60}$  の単結合の長さは短くなり、二重結合の長さは長くなる。

<sup>6</sup>Li-denchi.eps

- Li の数が増加すると、Li の電荷量は減少する。
- Li から  $C_{60}$  に移動する電荷量には限界がある。
- Li の電荷量と Li の 5 員環の面からの距離には密接な関係があり、両者の関係は 3 次関数で表される。

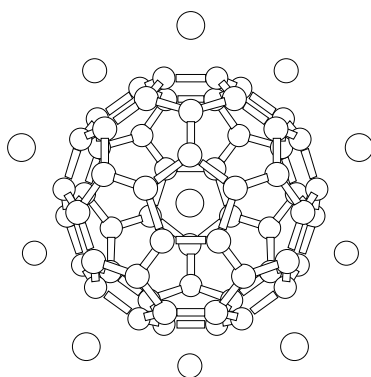


図 1.7:  $C_{60}Li_{12}$  分子構造<sup>7</sup>

#### 1.1.4 GIC 以外の陰極材料

最近、ポリパラフェニレン (PPP) やポリアセン (PAS) のような有機物を熱処理し、グラファイト微結晶が集まったような形状を持ったもの (図 1.8 参照) を陰極に使用した場合、リチウムと炭素の組成比が  $Li:C=1:2$  になり、第 1 ステージ GIC ( $Li:C=1:6$ ) よりも 3 倍もの Li をドーピングすることができ、グラファイト以上の放電容量を示すという報告がなされた [5]-[7]。

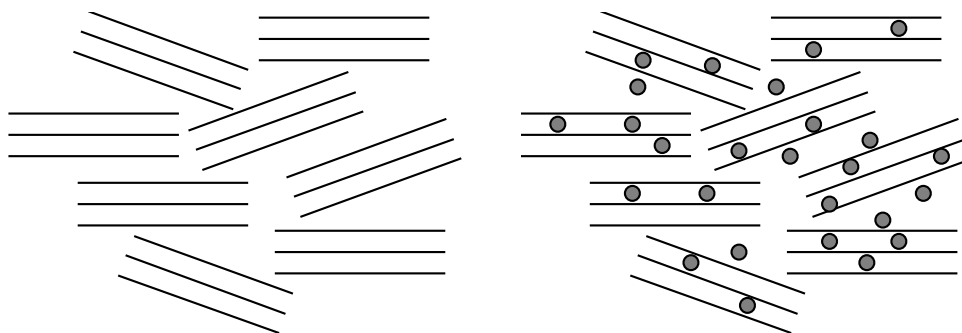


図 1.8: グラファイト微結晶<sup>8</sup>、Li ドープグラファイト微結晶 模式図<sup>9</sup>

<sup>7</sup>c60Li12.ps

<sup>8</sup>ppp-model.eps

<sup>9</sup>Li-dope-ppp.eps



また、遠藤らは様々な炭素材料について放電容量を測定し、グラファイトの結晶子の厚さ  $L_{c002}$  との関連性を示した [8](図 1.9 参照)。図 1.9 を見ると結晶子が未発達な低結晶性炭素材料 (Zone III) と結晶子が発達している高結晶性炭素材料 (Zone I) の放電容量が大きく、その中間的な結晶性をもつ炭素材料 (Zone II) の放電容量が小さくなっており、全体として U 字型になっていることが分かる。 $L_{c002}$  が小さい低結晶性炭素材料では Li のドーブ反応であり、結晶性が低いほど Li がドーブしやすくなる。そして徐々に結晶性が高くなり、 $L_{c002} = 100 \text{ \AA}$  程度まではドーブ量が徐々に低下する。一方、 $L_{c002}$  が大きい高結晶性炭素材料では Li のインターカレーション反応であり、結晶性が高い(つまり黒鉛化度が高い)ほど理論容量の  $\text{LiC}_6$  に近い組成まで充電が可能であると考えられる。これらに対し中間的な結晶性をもつ炭素材料ではドーブ反応、インターカレーション反応が起きづらく容量の低下が起こると考えられる。また、低結晶性炭素材料の中でも特に、PPP700(700°C で熱処理を施した PPP) の放電容量が大きく、約 680mAh/g でグラファイトの理論的な容量の 372mAh/g の約 2 倍もの値を示している。

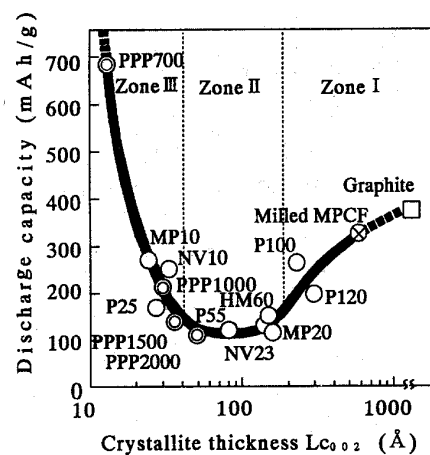


図 1.9: 放電容量とグラファイトの結晶サイズ依存性 [8]<sup>10</sup>

このように Li が過剰にドーブされる原因を検証するために、幾つかの実験がなされており、佐藤らは  $^7\text{Li}$  NMR のナイトシフトの実験 (図 1.11) から、PPP 焼成体にドーブされた Li に、イオン化している状態と、共有結合している状態の 2 つの状態が存在していることを発見し、このことが Li が過剰にドーブされる要因であると考え、そのドーブモデルを考案している [5](図 1.12)。共有結合のスペクトルは充電の始めから現れ、イオン結合のスペクトルは充電の途中から現れるので、佐藤らは以下のよう

<sup>10</sup>size-effect.eps

に考えた。充電するとき、まず最初に 共有結合サイトの Li が入り、その次にイオン化サイトの Li が入る。また、入る場所は図 1.12 のように、GIC の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造のサイトにイオン化したものが入り、その周りを取り囲む様に  $\text{Li}_2$  分子が入り込んでいる。また、充放電特性は (図 1.10 参照) 左右対称になっていないことは、充電と放電の機構が異なっていることを示している。

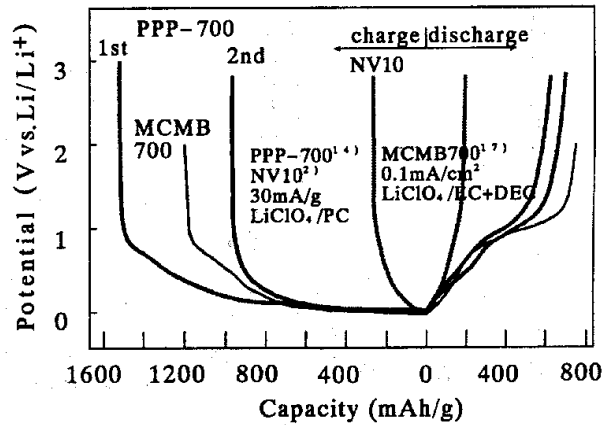


図 1.10: Li イオン 2 次電池の充放電特性 [8]<sup>11</sup>

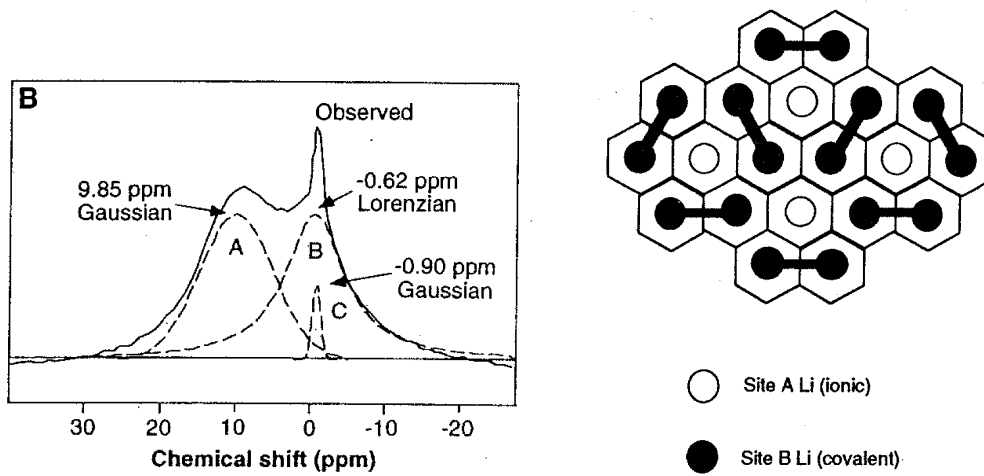


図 1.11:  $^7\text{Li}$  NMR スペクトル [5]<sup>12</sup>

図 1.12: PPP への Li ドープモデル [5]<sup>13</sup>

### 1.1.5 グラファイトのラマンスペクトルと電子状態

炭素材料のラマンスペクトルはその構造に敏感な特性を示すことが良く知られている。したがって、炭素材料の構造を知るためにラマン分光の実験がしばしば用いられ

<sup>11</sup> discharge.eps

<sup>12</sup> nmrsp.eps

<sup>13</sup> ppp-Li-p.eps

る。

高結晶性をもつグラファイトでは、 $1580\text{cm}^{-1}$  付近に鋭いピークが現れることが良く知られている [9]。これは完全な結晶構造をもつグラファイトの対称性 ( $D_{6h}^4$ ) から考えられる振動モード、 $E_{2g}$  に対応している。また、構造に乱れが生じ結晶性が低下すると、 $1360$  および  $1620\text{cm}^{-1}$  付近にピークが現れ、結晶性の低下につれ、 $1580\text{cm}^{-1}$  のピークに対する強度比が増していき、全体的にブロードになっていく。したがって、これらのピークに注目すれば炭素材料の結晶性を評価できる。

以上のようなことを利用して PPP 焼成体においても、構造を知るためにラマン分光の実験が行なわれている [10](図 1.13)。図 1.13を見ると PPP を熱処理する温度によってラマンスペクトルに変化が生じることが分かる。処理温度が低いときは  $1260\text{cm}^{-1}$  のピークと、グラファイト特有の  $1330\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$  付近のピークが観測され、 $1330\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$  のピーク強度から考えると、グラファイト構造はあまり発達しておらず、ほぼ有機物的であると考えられ、 $750^\circ\text{C}$  では  $1260\text{cm}^{-1}$  のピークが弱まり、 $1330\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$  のピーク強度が増加して観測されるので、有機物とグラファイトの中間的な物質であると考えられる。さらに、それ以上の温度では  $1260\text{cm}^{-1}$  のピークはほとんど観測されず、 $1330\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$  のピークのみ観測されるので、結晶性の低いグラファイトであると考えられる。

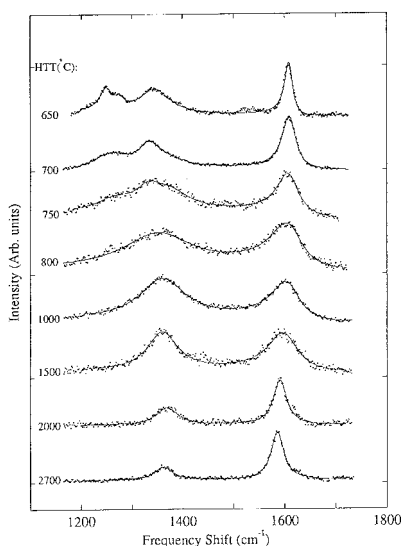


図 1.13:PPP 焼成体のラマンスペクトル [10]<sup>14</sup>

また、端のあるグラファイトの電子状態の計算が *tight-binding* 法で行なわれている。グラファイトの端のタイプとしては、カーボンナノチューブで一般的に呼ばれて

<sup>14</sup>ppp-raman.eps

いる、armchair 型と zigzag 型があるが (図 1.14 参照)、端が armchair 型の場合は 2 次元グラファイトと同じようなエネルギー分散関係が得られるが (図 1.15 参照)、端が zigzag 型である場合、2 次元グラファイトと異なったエネルギー分散関係が得られ、 $k = \pi$  付近で価電子帯と伝導帯が縮退したバンドが現れる (図 1.16) ことが報告されている [11][12]。

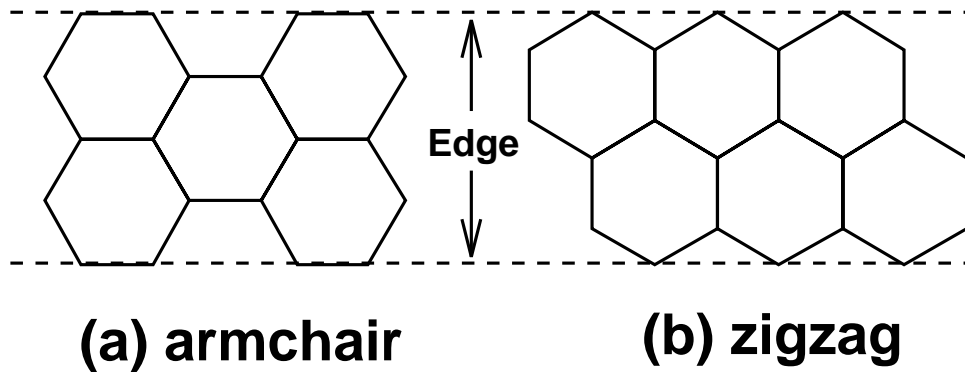


図 1.14:2 種類のグラファイトの端のタイプ <sup>15</sup>(a)armchair 型、(b)zigzag 型

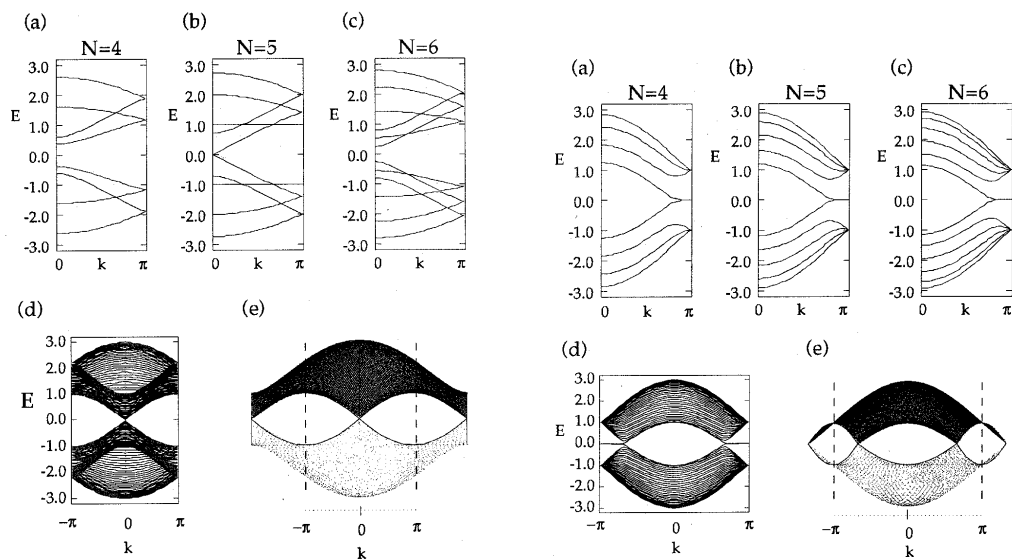


図 1.15:armchair 型のバンド構造<sup>16</sup>[12]

図 1.16:zigzag 型のバンド構造<sup>17</sup>[12]

これらのことから、グラファイト構造の端の存在が Li の過剰吸着の原因の 1 つではないかと考えられ、また振動モードにも影響を与えていることが考えられる。このように、端のあるグラファイト微結晶への Li の吸着機構や、グラファイト微結晶の基

<sup>15</sup>gra-edge.eps

<sup>16</sup>armchair.eps

<sup>17</sup>zigzag.eps

準振動・ラマンスペクトルを理論的に検証することは重要であり、興味深い研究対象である。

## 1.2 研究目的

本研究では、PPP 焼成体など熱分解炭素へ過剰にドーピングされる原因を検証するために、PPP 焼成体中における Li の電子状態に着目し、理論的に検証するため、端のあるグラファイトクラスターに Li をドーピングしたモデルについて電子状態を調べ、PPP 焼成体に過剰に Li がドーピングされる機構を説明することを目的とし、さらにグラファイトクラスターの端が振動モード、ラマンスペクトルにどのような変化を与えるかを調べる。この目的を達成するために、電子状態、振動モードは半経験的分子軌道法プログラム、MOPAC93[13] を用い計算を行ない、MOPAC で求めた基準振動モードから文献 [14] の方法を用いてラマン強度を求める。方法についての詳しいことは 2 章で述べる。

## 第 2 章

### 計算方法

本章では、計算方法及び計算モデルについて述べる。

クラスターモデルの電子状態、構造最適化及び基準振動モードの計算は MOPAC93 を用いて行なった。

#### 2.1 MOPAC93

MOPAC93 は半経験的分子軌道法プログラムであり、幾つかの積分項を経験的なパラメーターを用いるため、全ての積分項について最初から計算を行なう *ab initio* よりもはるかに計算が速い、という特徴を持っている。従って、本研究のように原子数の多い系の特徴を把握する計算を行なうのに適している。以下では、MOPAC93 の概要を述べる。

##### 2.1.1 MOPAC の概要

MOPAC93 では分子の最適化構造、全電子エネルギー、分子軌道等が計算でき、4 つの計算方法、MINDO/3(Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap)、MNDO(Modified Neglect of Diatomic Overlap)、AM1(Austin Model 1)、PM3(Parametric Method 3) 法があり、それぞれ用いているパラメータやハミルトニアンが異なっており、使用できる原子にも違いがある。本研究では、この MOPAC93 の PM3 法を用いて電子状態、基準振動、及び構造最適化の計算を行なった。

以下では、MOPAC の計算原理を簡単に述べる。

MOPAC は、次のような Hartree-Fock-Roothaan 方程式を SCF(Self-Consistent-Field) 計算により解いている。

$$\mathbf{FC}_i = \varepsilon_i \mathbf{SC}_i \quad (2.1)$$

ここで  $C_i$  は固有ベクトルで、分子軌道  $\varphi_i$  を原子軌道  $\chi_q$  の線形結合で表した (LCAO 近似; Linear Combination of atomic orbitals) 式

$$\varphi_i = \sum_{q=1}^n \chi_q C_{qi} \quad (2.2)$$

の行列  $C_{qi}$  の列ベクトルである。また、 $\varepsilon_i$  は固有値、 $S$  は重なり積分で

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (2.3)$$

で表される行列である。F はフォック行列で 一電子部分、H、二電子部分、P の和、

$$F = H + P \quad (2.4)$$

で表せる。ここで H、P はそれぞれ、

$$\begin{aligned} H_{pq} &= \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle \\ P_{pq} &= \sum_{r,s} T_{pq,rs} \cdot D_{rs} \\ D_{rs} &= \sum_{j=1}^n 2C_{rj} C_{sj} \end{aligned}$$

$$T_{pq,rs} = (\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s) - \frac{1}{2} (\chi_p \chi_s | \chi_r \chi_q)$$

である。ここで 2 電子積分項  $(\chi_p \chi_s | \chi_r \chi_q)$  は

$$(\chi_p \chi_s | \chi_r \chi_q) = \iint \chi_p(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \chi_r(\mathbf{r}') \chi_q(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

以上の様な Hartree-Fock-Roothaan 方程式を SCF 計算によって解く。SCF の計算は、まず適当に固有ベクトル  $C$  を仮定して F 行列を作り、これを対角化して Hartree-Fock-Roothaan 方程式を解く。これで、固有値  $\varepsilon_i$  と固有ベクトル  $C$  が求まる。ここで求めた固有ベクトルと先に  $D_{rs}$  で仮定したものが、許容範囲ならば SCF は収束したことになり計算を終える。もし、許容範囲外ならば求めた固有ベクトルを使って、いまの行程を繰り返す。

半経験的分子軌道法では、フォック行列の中の幾つかの積分項をあらかじめ与えられた原子間距離の関数としてのパラメーターに置き換えている。

## 2.1.2 PM3 法

次に、本研究で用いた MOPAC の PM3 法について述べ、MNDO 法との比較も述べる。PM3 法、MNDO 法は、どちらも NDDO 近似 (Neglect of Diatomic Differential Overlap) を用いている。これはある電子についての 2 原子間にわたる微分重なりが積分の中のでてきたら、その積分値を 0 とする近似である。この様な近似を行なうと、近似によって 0 とされた積分項の他に、被積分関数の積の持つ空間対称性のため、幾つかの 2 電子積分項が 0 となる。これにより計算する量を大幅に減らすことができ、計算時間を短縮することができる。

以下に、この様な近似を使った PM3 法と MNDO 法に共通なフォック行列を記す。但し、原子を A、B などと表し、原子軌道を  $\mu$ 、 $\nu$ 、 $\lambda$ 、 $\sigma$  などと表記する。また、内殻電子と原子核を含めてコア (Core) と呼ぶ。

PM3 法、MNDO 法に共通なフォック行列は、

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu} &= \frac{U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} \left[ (\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\mu\nu) \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma)}{\mu \in A \text{ 原子}} \\
 F_{\mu\nu} &= \frac{\sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu|\mu\nu) - (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma)}{\mu \in A \text{ 原子}, \nu \in A \text{ 原子}} \\
 F_{\mu\lambda} &= \frac{\beta_{\mu\lambda} - \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma)}{\mu \in A \text{ 原子}, \lambda \in B \text{ 原子}} \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

ただし、

$U_{\mu\mu}$  : 1 中心電子コアエネルギー (A 原子上の原子軌道の積  $\chi_{\mu}\chi_{\mu}$  で記述される 1 個の電子の運動エネルギー、及び原子 A のコアとの吸引に基づくポテンシャルエネルギーの和)

$(\mu\mu|\nu\nu)$  : 1 中心 2 電子反発積分 (クーロン積分) ( $= g_{\mu\nu}$ )

$(\mu\nu|\mu\nu)$  : 1 中心交換積分 ( $= h_{\mu\nu}$ )

$V_{\mu\nu,B}$  : 2 中心 1 電子吸引エネルギー (原子 A 上の原子軌道の積  $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$  で表される電子と原子 B とのコアとの静電気に基づくポテンシャルエネルギー)

$\beta_{\mu\nu}$  : 2 中心 1 電子コア共鳴積分 (各原子軌道に固有な結合パラメーター (bonding parameter)  $\beta_{\mu}, \beta_{\lambda}$  から次式で計算する)



$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} S_{\mu\lambda} (\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B) \quad (2.6)$$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$  : 2 中心 2 電子反発積分

$P_{\lambda\sigma}$  : 結合次数 ( $= 2 \sum_i^{occ} C_{\lambda i} C_{\sigma i}$ )

である。  $U_{\mu\mu}, G_{\mu\nu}, h_{\mu\nu}, \beta_{\mu}, \beta_{\lambda}$  などは原子ごとに定めたパラメーターである。計算したい分子の構造と原子種に応じて  $F_{\mu\nu}$  が決まると、 $F$  の対角化を繰り返し、SCF (Self-Consistent Field) となったところで固有値  $\varepsilon_D$  と固有ベクトル  $C$  が求まる。全電子エネルギー  $E_{el}$  は、

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (2.7)$$

として求まる。ここに  $H_{\mu\nu}$  はコアハミルトニアンと呼ばれ、 $F_{\mu\nu}$  の 1 電子部分 ((2.5) 式の下線つきの部分 : ” 電子の運動エネルギー” と ” 電子と殻のポテンシャルエネルギー” の和) のことである。

分子の全エネルギー  $E_{tot}$  は、 $E_{el}$  にコア - コア間の反発エネルギー  $E_{AB}^{core}$  の総和を加えて、

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A < B} E_{AB}^{core} \quad (2.8)$$

となる。コア A と B の間の静電反発エネルギー項  $E_{AB}^{core}$  の計算式は、PM3 法と MNDO 法とは異なり以下のように与えられる。

<MNDO 法 >

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{ 1 + f_{AB} e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \} \quad (2.9)$$

<PM3 法 >

$$\begin{aligned} E_{AB}^{core} = & Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{ 1 + f_{AB} e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \} \\ & + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left\{ \sum_{k=1}^2 a_{kA} \exp[-b_{kA} (R_{AB} - c_{kA})^2] \right. \\ & \left. + \sum_{k=1}^2 a_{kB} \exp[-b_{kB} (R_{AB} - c_{kB})^2] \right\} \end{aligned} \quad (2.10)$$

但し、

$Z_A$  : コア A の有効電荷

$s^A$  : 原子 A の s 軌道

$Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B)$  は、それぞれ s 軌道の大きさに広がっている電荷球として近似した場合のコア A とコア B の間の静電反発エネルギーを表す。

$f_{AB}$  : A 原子が N か O で B 原子が H の場合は  $R_{AB}$ 、その他の場合は 1

$R_{AB}$  : コア A とコア B との間の距離

$\alpha_A, \alpha_B, a_{kA}, b_{kA}, c_{kA}$  : 原子ごとに決めたパラメーターである

MNDO 法の式 (2.9) は、経験式である。式 (2.9)~式 (2.10) を比較すると、MNDO 法と PM3 法との違いは、式 (2.10) の下線つきの部分があるかないかだけの違いである。下線の部分は、MNDO 法では van der Waals 距離付近の原子間反発エネルギーを過大評価しているとされているので、これを補正するための項である。

また、MNDO 法と PM3 法ではパラメーターの決め方が異なっており、MNDO 法が 32 個の分子の各諸量の実験値を再現するようにパラメーターが決められているのに対し、PM3 法は 763 個の分子を元にパラメーターが最適化されている。従って PM3 法は MNDO 法と比べ精度が良くなっている。

以上のように、MOPAC ではフォック行列や原子間反発エネルギーを求める式の中に、幾つかのパラメーターを使用している点で半経験的な計算である。

また、MOPAC の分子軌道計算では、扱う軌道は最外殻の原子軌道だけであり、残りはコアに含める。本研究では炭素原子とリチウム原子、及び水素原子であるので、扱う軌道は  $1s$ (水素のみ)、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ (炭素及びリチウム) である。MOPAC では RHF 計算 (制限 Hartree-Fock) と UHF 計算 (非制限 Hartree-Fock) が扱える。RHF は up スピンと down スピンの入る軌道は同じ関数で表され、UHF では違う関数で表される。よって得られる準位は UHF では RHF の倍となる。本研究では全て、UHF 計算で行なった。

### 2.1.3 MOPAC のオプション

MOPAC ではオプションを指定することで、様々な機能が使用できる。以下では、本研究で使用したオプションを列挙し、簡単な説明をする。

- SYMMETRY

対称性を保ちながら計算をさせる。

対称性を考慮することにより、計算時間を短縮することができる。

- GNORM=n  
エネルギー勾配が n になったら計算を終了させる。  
構造最適化計算終了の判定基準となる。
- CAMP  
Camp-King の収束ルーチンを使用する。この方法は SCF 計算の収束性を良くする。
- FORCE  
振動解析を行なう。これによって、基準振動の振動数や固有ベクトルなどを求めることができる。
- PM3  
近似法として PM3 法を使用する。
- UHF  
非制限ハートリーフォック計算をさせる。何も指定しなければ RHF (制限ハートリーフォック) 計算をする。
- GEO-OK  
構造最適化において幾つかの安全チェックを無視させる。

#### 2.1.4 入力データの作成方法

入力データは一つのファイルに記述する。ファイルの名前は filename.dat のように .dat という拡張子をつける。最初の 1 行にオプションのキーワードを、次の 2 行にコメントを書き、4 行目から分子の構造を記述する。また + オプションでオプション行を増やし、2 行目、3 行目にもオプションを書くことができる。構造の記述の仕方は 3 通りある。内部座標形式、XYZ 座標形式、GAUSSIAN 形式である。本研究では、MOPAC で一般的に使われている内部座標形式を用いた。内部座標形式の構造の記述の仕方は、次のようである。

定義した原子の順に番号を付けていく  
と、 $i$  番目の原子の位置の定義は、定義済みの原子  $j$ 、 $k$ 、 $l$  によって記述される。 $i$  番目の原子は、(a)  $j$  番目の原子との距離  $r$  (Å 単位)、(b) 原子  $i$ 、 $j$ 、 $k$  でなす結合角  $\theta$  (度)、(c) 原子  $i$ 、 $j$ 、 $k$  でなす面と原子  $j$ 、 $k$ 、 $l$  でなす面とのなす二面角  $\psi$  (度) で定義される (図 2.1)。

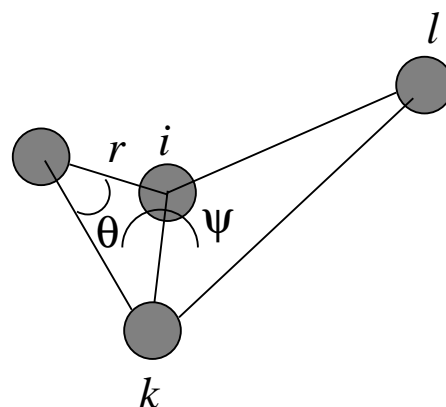


図 2.1: 構造の定義<sup>1</sup>

また、1 番目の原子はそれ以前に定義済みの原子がないので内部座標は共に 0 とし、2 番目の原子は 1 番目の原子との距離のみ指定して他は 0 とし、3 番目の原子は 1、2 番目の原子を参照して原子間距離と結合角を指定して 2 面角は 0 とする。

また、対称性を考慮して構造を定義するには、対称関数を用いる。対称性の指定は、SYMMETRY オプションを指定し、構造データの次に空行を 1 行入れ、その次の行から記述する。記述は参照原子の番号、対称関数、指定原子の順に記述する。対称関数はそれぞれ、1: 指定原子の原子間距離が参照原子と同じ、2: 指定原子の結合角が参照原子と同じ、3: 指定原子の 2 面角が参照原子と同じにするという意味である。また、対称関数は他にもあるがここでは述べない (詳しくはマニュアルを参照)。

簡単な例として、 $\text{CH}_4$  の例を以下に示し、付録 A に本研究で用いたクラスターモデル ( $\text{C}_{96}\text{H}_{24}\text{Li}_1$ ) の入力データを示す。

```
GNORM=0.01 PM3 GEO-OK SYMMETRY
```

```
CH4
```

```
neutral
```

```
C  0.00000  0    0.00000  0    0.00000  0  0  0  0
H  1.09000  1    0.00000  0    0.00000  0  1  0  0
H  1.09000  0 109.47000  1    0.00000  0  1  2  0
H  1.09000  0 109.47000  0 120.00000  1  1  2  3
H  1.09000  0 109.47000  0 -120.00000  1  1  2  3
```

```
2  1  3  4  5
```

```
3  2  4  5
```

<sup>1</sup>ijkl.eps

### 2.1.5 状態密度の計算方法

本研究では、クラスターモデルの電荷の移動などを評価するために、MOPAC の計算結果からクラスターの状態密度の計算を行なった。これは、MOPAC で得られた固有値 (エネルギー準位) の Gaussian 分布を計算し、全ての固有値の分布の和をとるという方法を用いている (プログラムソースは付録 C 参照)。

## 2.2 ラマン強度

ラマン強度の計算方法を述べる前に、簡単にラマン散乱の古典的な原理についてふれることにする。

### 2.2.1 ラマン散乱の原理

図 2.2 のように、分子に光を当てるとする。

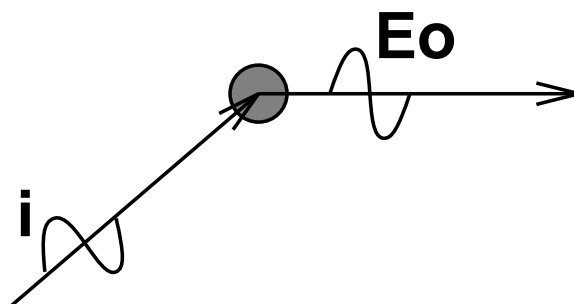


図 2.2: ラマン散乱模式図<sup>2</sup>

光は電磁波であるから、入射光の電場を  $E_i$ 、振動数を  $\omega_i$  と置くと、電場は式 (2.11) のように書ける。

$$\mathbf{E}_i = E_{i0} \mathbf{e}_i \cos 2\pi\omega_i t \quad (2.11)$$

分子に電場がかかると分子の電荷分布に僅かな変化が起き、双極子モーメント  $\mathbf{P}$  が誘起される。この現象を分極と呼ぶ。電場が十分に弱いときには、誘起双極子モーメント  $\mathbf{P}$  は電場に比例するので、 $\mathbf{P}$  は式 (2.12) のように書け、 $\alpha$  を分極率テンソルと呼ぶ。

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_i \quad (2.12)$$

<sup>2</sup>raman.eps

分子は通常、振動しており、その振動数を  $\omega_r$  とすると、 $\alpha$  も振動数  $\omega_r$  で周期的に変化する成分を持ち、式 (2.13) のように書ける。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\omega_r t \quad (2.13)$$

式 (2.11) と式 (2.13) を、式 (2.12) に代入すれば入射電磁波によって誘起される双極子モーメント  $\mathbf{P}$  が求まり、式 (2.14) のようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & E_{i0}\alpha_0\mathbf{e}_i \cos 2\pi\omega_i t \\ & + \frac{1}{2}E_{i0}\alpha_1\mathbf{e}_i \cos 2\pi(\omega_i - \omega_r)t \\ & + \frac{1}{2}E_{i0}\alpha_1\mathbf{e}_i \cos 2\pi(\omega_i + \omega_r)t \end{aligned} \quad (2.14)$$

式 (2.14) を見ると、振動数  $\omega_i$  で周期的に変化する成分の他に、振動数  $\omega_i - \omega_r$  や  $\omega_i + \omega_r$  で周期的に変化する成分があることが分かる。周期的に変化する成分を持つ双極子モーメントはその振動数と同じ振動数の電磁波を放射する。したがって、入射電磁波によって誘起される双極子モーメント  $\mathbf{P}$  によって、振動数  $\omega_i$ 、 $\omega_i - \omega_r$ 、 $\omega_i + \omega_r$  を持つ電磁波が放射される。すなわち、式 (2.14) 第 1 項がレイリー散乱、第 2 項がラマン散乱 (ストークス)、第 3 項がラマン散乱 (アンチストークス) に相当する。

以上のように、振動によって分極率の変化が起きることでラマン散乱が起きる。したがって、分極率からラマン強度の計算を行なうことができる。

### 2.2.2 ラマン強度の計算方法

本研究において、ラマン強度計算は文献 [14] の方法を用いて計算を行なった。その手順を簡単に以下に示す。

1. モデルの基準振動の固有ベクトルを求める。
2. モデルの座標と基準振動の固有ベクトルから分極率テンソルを求める。
3. 求めた分極率テンソルから強度を計算する。

モデルの基準振動の固有ベクトルは MOPAC93 を用い計算を行ない、求めた固有ベクトルから式 (2.15) を用いて分極率テンソルを求める。

$$\begin{aligned}
P_{\alpha\beta,f} = & - \sum_{\ell} \sum_B \left[ \left( \frac{\alpha'_{\parallel}(B) + 2\alpha'_{\perp}(B)}{3} \right) \hat{\mathbf{R}}_0(\ell, B) \cdot \chi(\ell|f) \delta_{\alpha\beta} \right. \\
& + [\alpha'_{\parallel}(B) - \alpha'_{\perp}(B)] [\hat{R}_{0\alpha}(\ell, B) \hat{R}_{0\beta}(\ell, B) \\
& - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}] \mathbf{R}_0(\ell, B) \cdot \chi(\ell|f) + \left( \frac{\alpha_{\parallel}(B) - \alpha_{\perp}(B)}{R_0(\ell, B)} \right) \\
& \times \{ \hat{R}_{0\alpha}(\ell, B) \chi_{\beta}(\ell|f) + \hat{R}_{0\beta}(\ell, B) \chi_{\alpha}(\ell|f) \\
& \left. - 2\hat{R}_{0\alpha}(\ell, B) \hat{R}_{0\beta}(\ell, B) [\hat{\mathbf{R}}_0(\ell, B) \cdot \chi(\ell|f)] \right] \quad (2.15)
\end{aligned}$$

ここで、

$\mathbf{R}_0(\ell, B)$  :  $\ell$  番目の原子から最近接原子  $B$  への位置ベクトル

$\chi(\ell|f)$  :  $\ell$  番目の原子の  $f$  番目のモードの固有ベクトル

$\hat{\phantom{x}}$  : 単位ベクトルを示す

$\alpha_{\parallel, \perp}$  : ボンドに平行( $\parallel$ )、垂直( $\perp$ )な分極率を示す。

$\hat{R}_{0\alpha}, etc$  :  $\mathbf{R}_0$  方向の単位ベクトルの  $\alpha$  成分 ( $\alpha = x, y, z$ )

である。

更に、式 (2.15) の分極率テンソルを用い、式 (2.16) でラマン強度を計算する。

$$I_{\eta'\eta}(\omega) = C \omega_L \omega_S^3 \sum_{f=1}^{3N} \frac{\langle n(\omega_f) \rangle + 1}{\omega_f} \left| \sum_{\alpha\beta} \eta'_{\alpha} \eta_{\beta} P_{\alpha\beta,f} \right|^2 \times \delta(\omega - \omega_f) \quad (2.16)$$

ここで、

$C$  : 振動数に依存しない定数       $\omega_f$  :  $f$  番目の振動モードの振動数

$\omega_L$  : 入射光の振動数       $\eta$  : 入射光方向の単位ベクトル

$\omega_S$  : 散乱光の振動数       $\eta'$  : 散乱光方向の単位ベクトル

であり、 $\omega = \omega_L - \omega_S$  であり、 $\langle n(\omega_f) \rangle + 1$  は Bose 分布を表しており、式 (2.17) のように定義される。

$$\langle n(\omega_f) \rangle + 1 \equiv \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_f}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} + 1 \quad (2.17)$$

また、入射光方向と散乱光方向をそれぞれ  $x$  軸、 $y$  軸にとったとしても、試料の向いている方向はそれぞれ異なっているので、それぞれが感じる入射光方向と散乱光方

向は異なる。したがって、それらを考慮して強度  $I$  を傾きの角度に関する積分を行わなければならない。そこで以下のような積分を行なう。

試料の  $z$  軸が入射光、散乱光によって固定された  $z$  軸から  $(\theta, \varphi)$  だけ傾いているとする (図 2.3)。  $(\theta, \varphi)$  だけ傾いている確率  $P(\theta, \varphi)d\theta d\varphi$  は、

$$P(\theta, \varphi) = \frac{\sin \theta}{4\pi} \quad (2.18)$$

$$\left( \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \frac{\sin \theta}{4\pi} = 1 \right)$$

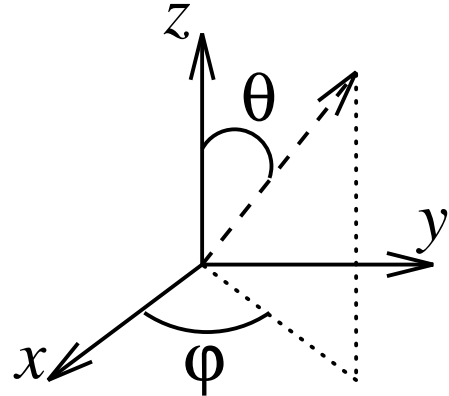


図 2.3: 傾きの方向<sup>3</sup>

$(\theta, \varphi)$  だけ傾いているとき、試料が感じる入射光方向は、実際の入射光の偏極が  $(0, 0, 1)$  であるとする、

$$\begin{pmatrix} R_{-\theta}^y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{-\varphi}^z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

となる。ここで  $R_{-\theta}^y, R_{-\varphi}^z$  はそれぞれ、 $y$  軸のまわりに  $-\theta$  だけ回転、 $z$  軸のまわりに  $-\varphi$  だけ回転することを表しており以下のように定義される。

$$R_{-\theta}^y = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad R_{-\varphi}^z = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

同様に散乱光の偏極を、 $(1, 0, 0)$  (VH 配位) だとすれば、 $(\theta, \varphi)$  に対して、

$$\begin{pmatrix} R_{-\theta}^y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{-\varphi}^z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \\ -\sin \varphi \\ \sin \theta \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

のように表される。

このような入射方向、散乱方向を考えた強度  $I(\theta, \varphi)$  について、 $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$  の範囲で積分すれば良い (式 2.21)。

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi I(\theta, \varphi) P(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (2.21)$$

<sup>3</sup>xyz.eps



実際には幾つかの点の和をとることで近似する。

球面上積分の離散的点  $(\theta_i, \varphi_j)$  での和をとり近似する。  $\theta$  を  $M$  等分し、  $\varphi$  を  $N$  等分するとすると、

$$\begin{aligned}\theta_i &= \frac{2i-1}{2M}\pi (i=1\cdots M) \\ \varphi_j &= \frac{2j}{M}\pi (j=1\cdots N)\end{aligned}$$

のように表せる。この  $\theta_i$ 、  $\varphi_j$  について  $I(\theta_i, \varphi_j)P(\theta_i, \varphi_j)$  の和をとる。

## 2.3 計算モデル及び計算条件

次に、本研究で用いた計算モデルと、計算条件を示す。

### 2.3.1 計算モデル

図 2.4 に検証のために考案したグラファイトクラスターモデルを示す。(a) は 96 個の炭素からなっており ( $C_{96}$ )、端にダングリングボンドがある。(b) は 96 個の炭素と 24 個の水素からなっており ( $C_{96}H_{24}$ )、端が水素終端されている。2 種類の端を考えるのは、PPP 焼成体で Li を最も多く導入できるときの熱処理温度 (約  $700^\circ\text{C}$ ) では H/C が 0.24 程度であり [5]、まだ、かなりの量の水素が残っているので、クラスターの端はダングリングボンドになっている場合と水素終端されている場合が考えられるためである。また、クラスターの大きさは約  $20\text{\AA}$  程度であるが、これはクラスターの実際の大きさが  $20 \sim 30\text{\AA}$  という報告 [15] から、妥当な大きさであるという。また、図 2.4 で端のボンドが黒い部分は armchair 型で、その他の白い部分は zigzag 型になっている。

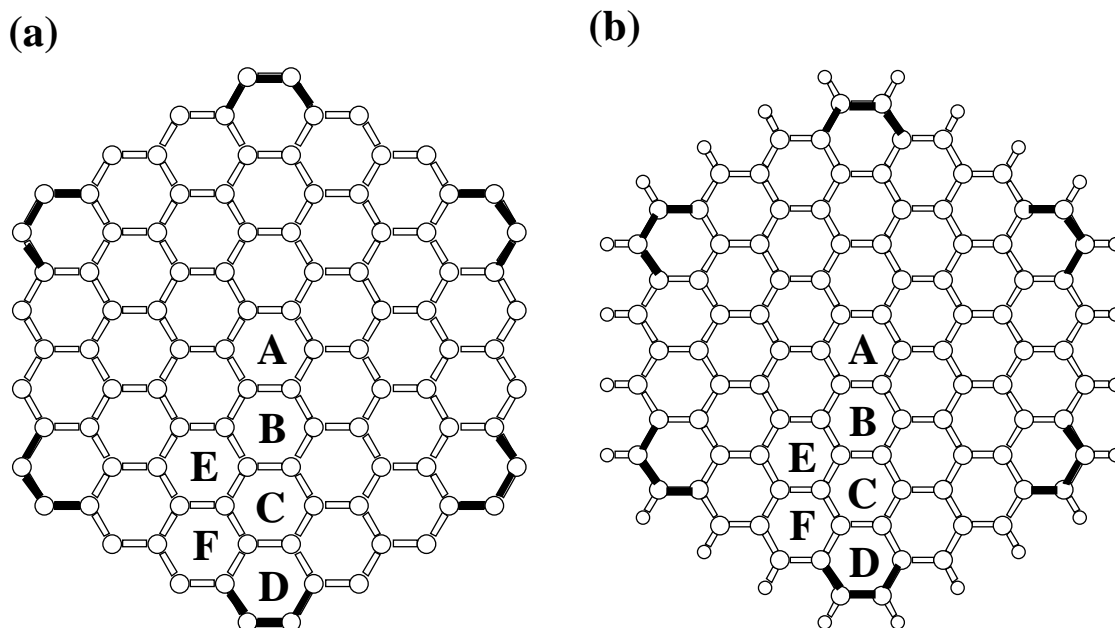


図 2.4: グラファイトクラスターモデル。<sup>4</sup>端のボンドの黒い部分は armchair 型、白い部分は zigzag 型を表し、A ~ F は Li の初期位置を示している。

このモデルに Li 1 個もしくはそれ以上をドーピングしたモデルについて電子状態、及び構造最適化の計算を行ない、クラスターモデルの基準振動の計算を行なう。更に、求めた基準振動からラマン強度の計算を行なった。

### 2.3.2 計算条件

- SCF 計算

CAMP、UHF オプションをつけて計算を行なう。

- 構造最適化

GNORM=1.0 で共通。

- C: 結合長、結合角、二面角全て固定
- H: 結合長、結合角、二面角全て固定
- Li: 結合長、結合角、二面角全て最適化

つまり、炭素はグラファイトの構造に固定し (結合長が  $1.42\text{\AA}$  で平面構造をとる)、さらに水素も固定し (C-H の結合長が  $1.09\text{\AA}$  でグラファイト平面に存在する)、

<sup>4</sup>C96-C96H24-2.eps

Li にのみ構造最適化を行なった。実際 Li 付近の炭素、水素原子の構造最適化を行なっても、初期構造からの大きな変化はなかった ( $<0.006\text{\AA}$ )。

Li の初期位置はグラファイトクラスター上空 (平面から約  $1.9\text{\AA}$  上空 GIC 層間の半分) に置いた。グラファイトクラスターの対称性より、Li 1 個の場合、初期位置として 6 種類考えられるので (図 2.4 の A ~ F)、初期位置を変化させ、構造最適化させた結果を比較した。また、Li を A を中心に  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造をとるように、7 個、13 個置いたモデルについても計算を行なった。

- 振動解析

SYMMETRY オプションで対称性を保つように構造最適化を行なったのちに、LET オプションを用い対称性を持った構造を保持したまま計算を行なう。得られた結果を、ラマン強度計算に流用する (データの加工方法、Xmol 用の振動のアニメーションデータの作成方法などは付録 B 参照)。

- ラマン強度

MOPAC で振動解析を行なった結果、式 (2.15)、表 2.1 のパラメーターなどを用い計算を行なうが、これらのパラメーターの値は  $C_{60}$  の単結合 ( $1.46\text{\AA}$ ) と二重結合 ( $1.40\text{\AA}$ ) の値であるので、パラメーターが結合長と比例関係にあると仮定し、グラファイトクラスターの結合長  $1.42\text{\AA}$  での値を計算し、その値を用いた。計算プログラムのソースは付録 B 参照のこと。

結合の種類	パラメーターの種類	パラメーターの値
C-C	$\alpha'_{\parallel} - \alpha'_{\perp}$	2.30 [ $\text{\AA}^2$ ]
	$2\alpha'_{\perp} + \alpha'_{\parallel}$	2.30 [ $\text{\AA}^2$ ]
	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$	1.28 [ $\text{\AA}^3$ ]
C=C	$\alpha'_{\parallel} - \alpha'_{\perp}$	2.60 [ $\text{\AA}^2$ ]
	$2\alpha'_{\perp} + \alpha'_{\parallel}$	7.55 [ $\text{\AA}^2$ ]
	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$	0.32 [ $\text{\AA}^3$ ]

表 2.1: 式 (2.15) のパラメーターの値 [14]

## 第 3 章

### 結果及び考察

本章では、計算から得られた結果を示し、その結果について考察する。

#### 3.1 $C_{96}Li_x$ 、 $C_{96}H_yLi_x$

まず、 $C_{96}Li_x$  と  $C_{96}H_yLi_x$  の電子状態や最適化構造などの計算結果を示す。

##### 3.1.1 $C_{96}Li_1$

図 3.1 ~ 3.5 に  $C_{96}Li_1$  の Li の初期位置が B ~ F の構造最適化した結果を示し、表 3.1 に  $C_{96}Li_1$  の主な計算結果を示す。これ以下の表中の Li 吸着エネルギーは、以下のよう  
な式で計算を行なった。

$$E_{Li_{ad}} = \frac{E_{C_{96}H_y} + E_{Li} \times x - E_{C_{96}H_yLi_x}}{x} \quad (3.1)$$

ここで、

$E_{Li_{ad}}$  : Li 吸着エネルギー

$E_{C_{96}H_y}$  :  $C_{96}H_y$  の全エネルギー

$E_{Li}$  : Li 単体の全エネルギー

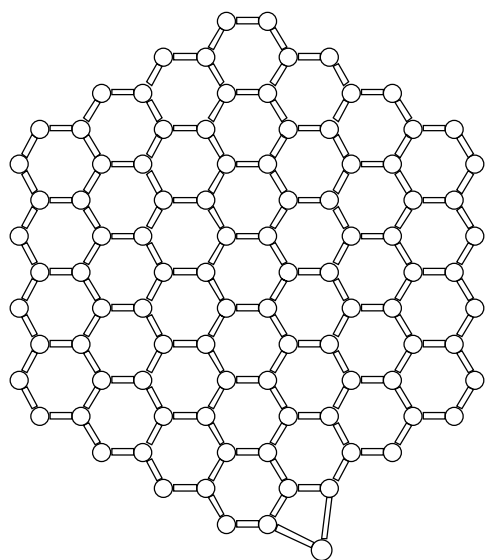
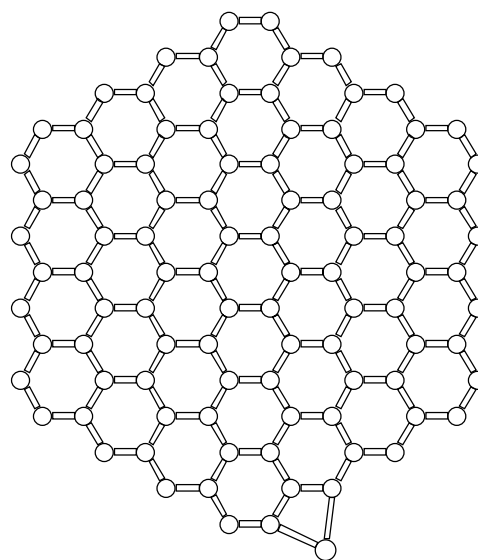
$E_{C_{96}H_yLi_x}$  :  $C_{96}H_yLi_x$  の全エネルギー

$y$  : 水素の数

$x$  : Li の数

を表している。

Li の初期位置が図 2.4 の A のときだけ、最適化した構造は、Li が初期位置付近に留まっており、それ以外 (B ~ F) ではグラファイトクラスターの端に移動し端の炭素と結合する。B ~ F のとき Li は全てグラファイトクラスターと同じ平面内に存在し、A のとき Li はクラスター平面から約  $2.27\text{\AA}$  上空に存在している。

図 3.1: 初期位置 B の最適化構造<sup>1</sup>図 3.2: 初期位置 C の最適化構造<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>C96Li1-noH-vol1r.ps<sup>2</sup>C96Li1-noH-vol2r.ps

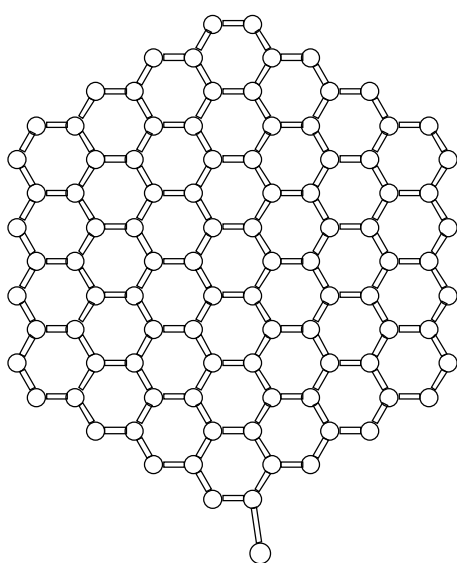


図 3.3: 初期位置 D の最適化構造<sup>3</sup>

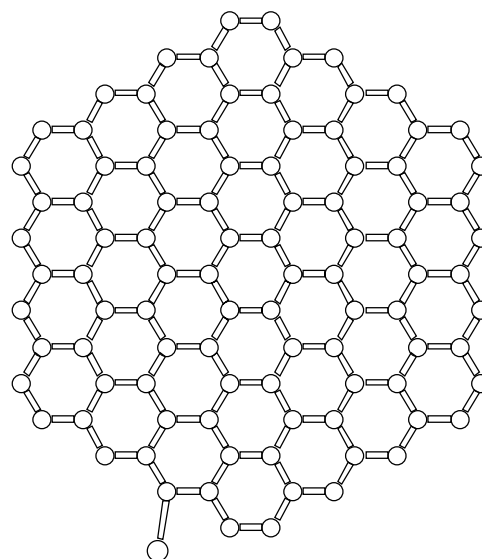


図 3.4: 初期位置 E の最適化構造<sup>4</sup>

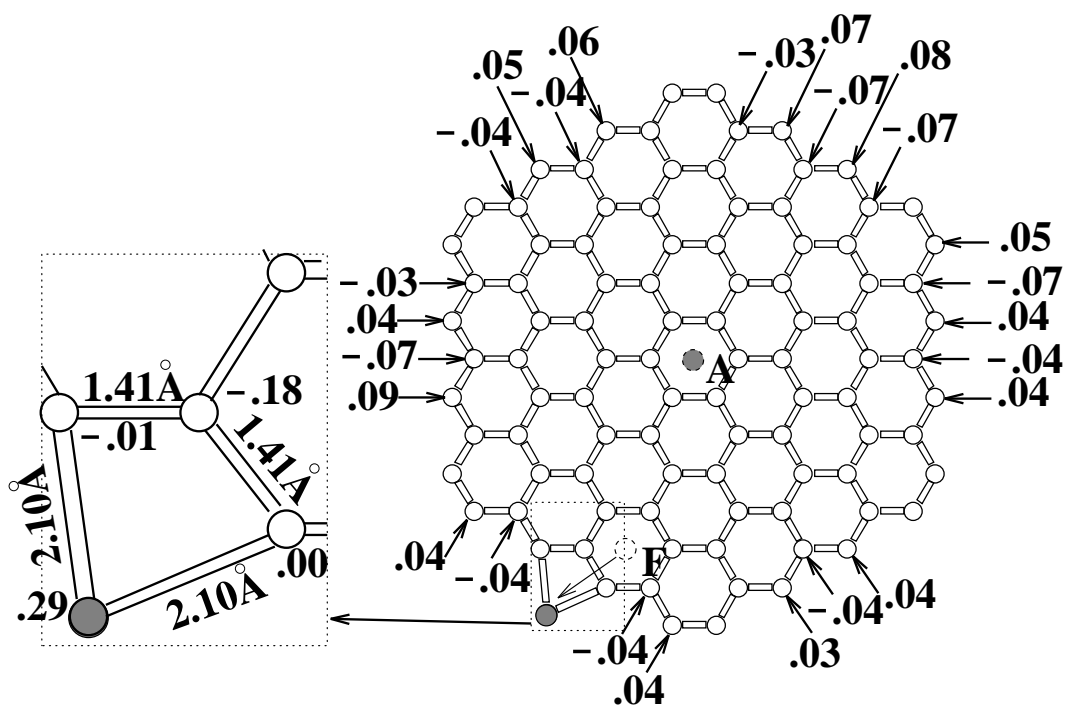


図 3.5: 初期位置 F の最適化構造及び電荷量<sup>5</sup>

電荷量は  $|0.03e|$  以上のものを示している。

<sup>3</sup>C96Li1-noH-vol4r.ps

<sup>4</sup>C96Li1-noH-vol3r.ps

<sup>5</sup>C96Li1-noH-vol5r-bv.eps

初期位置	A	B	C	D	E	F
全エネルギー (eV)	-11320.97	-11325.19	-11328.93	-11325.87	-11325.57	-11327.09
Li 吸着エネルギー (eV)	+2.54	-1.68	-5.42	-2.36	-2.06	-3.58
Li の電荷量 (e)	+0.7	+0.3	+0.3	+0.5	+0.5	+0.3
最適化構造	内	外	外	外	外	外

表 3.1:  $C_{96}Li_1$  の計算結果

Li が端に移動したもの (B ~ F) と、中心位置に留まっているもの (A) の全エネルギーを比較すると、グラファイトクラスターの端にある方が全エネルギーが約 5 ~ 8eV 低く安定な状態になっているのが分かる。端の場合でも手が 1 本の時は、-11325eV と 2 本の時よりも全エネルギーが約 3eV 大きい。端の炭素と結合し、手が 2 本出るような位置が最も安定な位置であると考えられる。Li の吸着エネルギーを見てみると、初期位置が A のとき正の値をとっており、エネルギー的に不安定な状態にあるが、それにも関わらずクラスター上に Li が留まっているのは、クラスターの対称性から Li が炭素から受ける力が各方向から均等にあり、その付近に準安定な状態があるためではないかと考えられる。

Li の電荷量から中に留まっているものの方が、より多く電子を放出していることが分かり、端では +0.3 ~ +0.5e、クラスター上では +0.7e 程度である。端に Li があるとき、Li から炭素への電荷の移動は、クラスターの端の炭素に移動しているが、Li の最近接の炭素はほぼ中性であり、端から 2 列目の炭素に最も多く移動している (図 3.5 の拡大図参照)。その炭素の電荷量は -0.18e であり、残りの電荷は局在せず端の 1 列目、2 列目の炭素に存在しており、さらに zigzag 型の部分に電荷分布があり、armchair 型の部分にはほとんど存在がないことが分かる。このことは、*tight-binding* の計算で、端が zigzag 型の場合に特異な電子状態が現れることと関係していると考えられる。

また、電荷分布が対称性を保っていないが、これはクラスターの持つ電子の数が奇数個であるので、非制限ハートリーフォック計算を用い、up spin と down spin を独立させて計算しているため対称性を保っていないと思われる。

### 3.1.2 $C_{96}Li_1H_{24}$

次に、 $C_{96}Li_1H_{24}$  の結果を示す。この場合、初期位置が A ~ D では Li が初期位置付近に留まっていたが (A:  $z=2.22\text{\AA}$ , B:  $z=2.19\text{\AA}$ , C:  $z=2.20\text{\AA}$ , D:  $z=2.10\text{\AA}$ )、E ~ F では

端へ移動した (図 3.9 ~ 3.10 参照)。

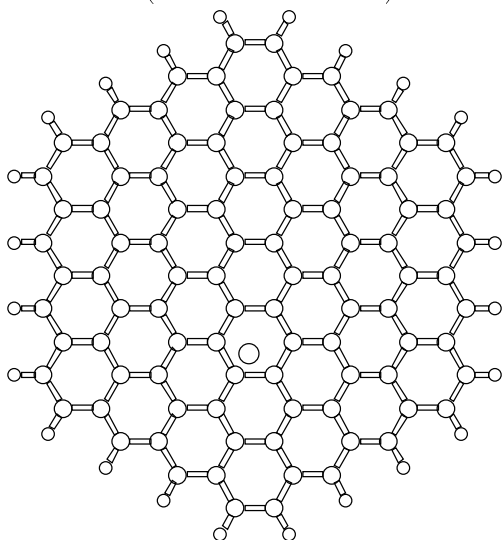


図 3.6: 初期位置 B の最適化構造<sup>6</sup>

(Li :  $z = 2.19\text{\AA}$ )

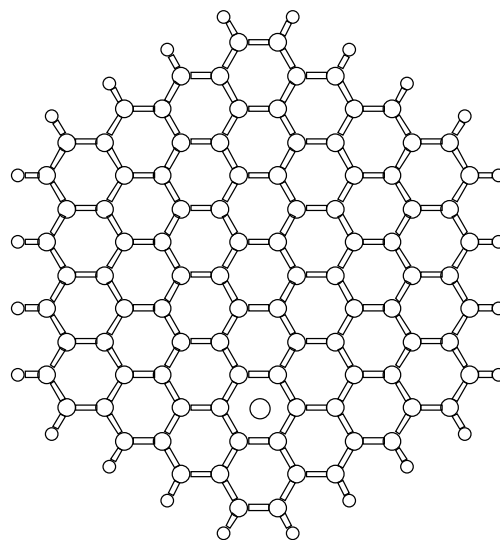


図 3.7: 初期位置 C の最適化構造<sup>7</sup>

(Li :  $z = 2.20\text{\AA}$ )

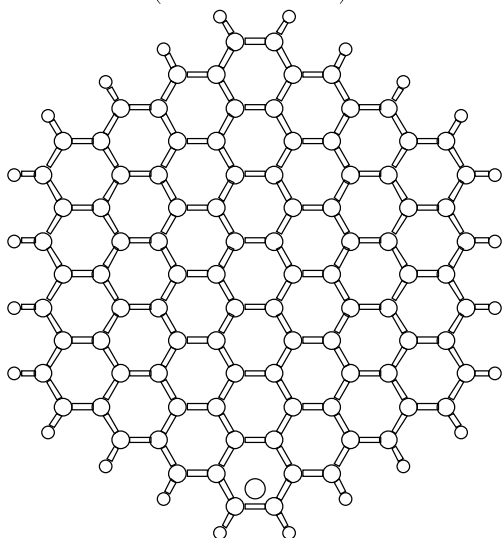


図 3.8: 初期位置 D の最適化構造<sup>8</sup>

(Li :  $z = 2.10\text{\AA}$ )

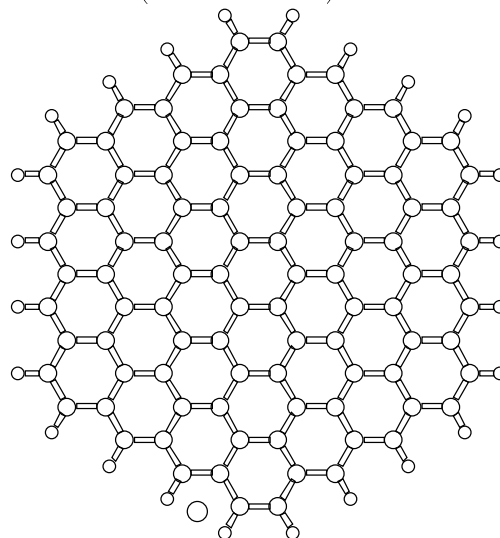


図 3.9: 初期位置 F の最適化構造<sup>9</sup>

(Li :  $z = 1.83\text{\AA}$ )

<sup>6</sup>C96Li1-vol1r.ps

<sup>7</sup>C96Li1-vol2r.ps

<sup>8</sup>C96Li1-vol4r.ps

<sup>9</sup>C96Li1-vol5r.ps



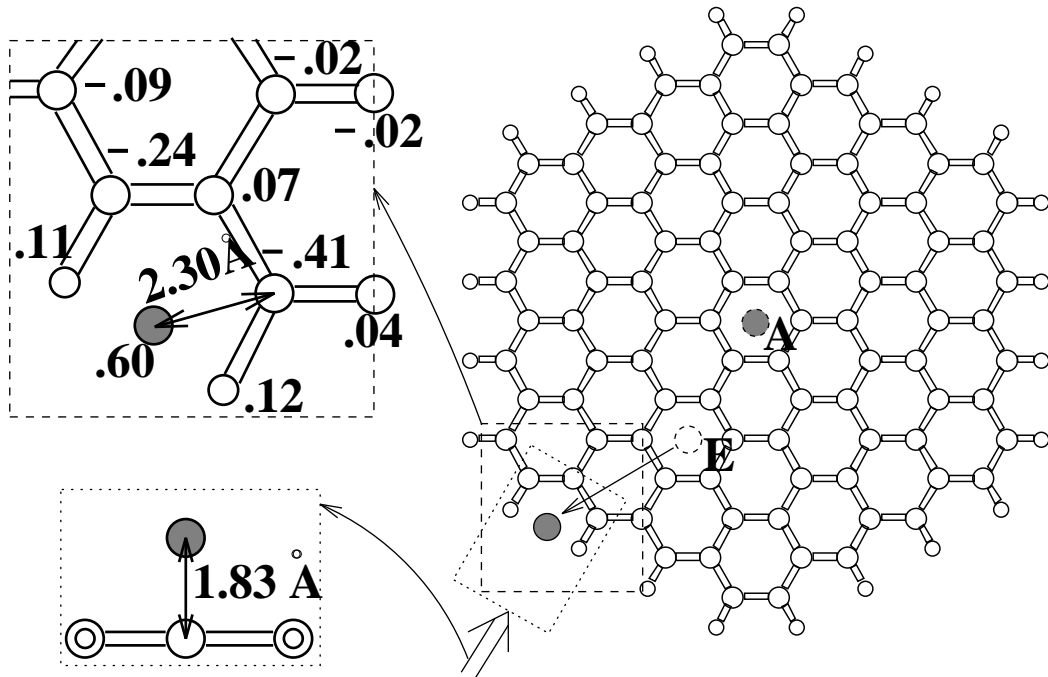


図 3.10:  $C_{96}Li_1H_{24}$ (初期位置 E) の最適化構造<sup>10</sup>  
 拡大図には電荷量も示してある。

初期位置	A	B	C	D	E	F
全エネルギー (eV)	-11749.09	-11750.44	-11749.16	-11749.54	-11751.46	-11751.46
Li 吸着エネルギー (eV)	-0.57	-1.92	-0.64	-1.02	-2.94	-2.94
Li の電荷量 (e)	+0.7	+0.7	+0.7	+0.6	+0.6	+0.6
最適化構造	内	内	内	内	外	外

表 3.2:  $C_{96}Li_1H_{24}$  の計算結果

水素終端されているときもまた、端に Li がある方が約 1 ~ 2eV 程度エネルギーが低い。しかし、ダングリングボンドがあるときと違って、初期位置が B ~ D のときでもクラスター上に Li が存在できる。また、端がダングリングボンドのときと違い、初期位置が A のときの Li の吸着エネルギーは負の値をとっており、安定に存在し得ることが分かる。これは端の炭素が水素終端されることで、クラスターのエネルギー分布に変化が起きて、6 員環の上に準安定な状態で Li が存在できるためではないかと考えられる。

図 3.10 の拡大図から、端にある Li の電荷量は  $+0.6e$  であり、端の炭素の電荷量は  $-0.24e$ 、 $-0.41e$  であり、水素の電荷量は  $+0.11e$ 、 $+0.12e$  であることが分かる。こ

<sup>10</sup>C96Li1H24-vol3r-bv.eps

のことから、Li は炭素とイオン結合していると考えられる。また、端にある Li はクラスター平面から約  $1.83\text{\AA}$  の位置に存在している。ここで注目すべき点は、端が水素終端されていても、Li が水素と置き換わずに、GIC のようにイオン化し吸着できるということである。

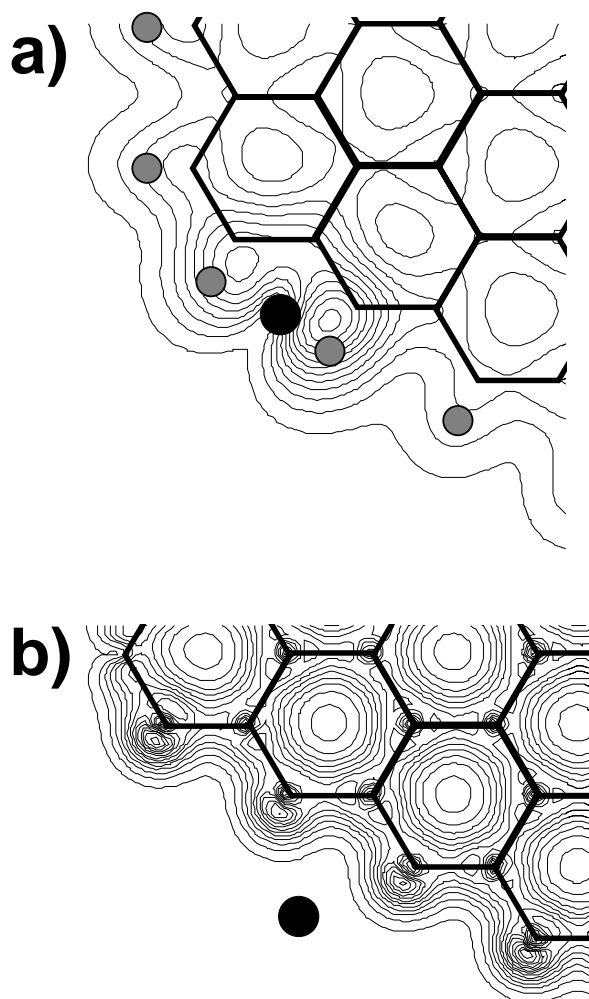


図 3.11:(a) $C_{96}Li_1H_{24}(z = 1.83\text{\AA})$ , (b) $C_{96}Li_1(z = 0.00\text{\AA})$  の電荷密度<sup>11</sup>

図 3.11に  $C_{96}Li_1H_{24}$  と  $C_{96}Li_1$  の電荷密度を示す。クラスター平面を  $z=0$  として (a) が  $C_{96}Li_1H_{24}$  で  $z=1.83$ 、(b) が  $C_{96}Li_1$  で  $z=0\text{\AA}$  の位置での電荷密度を示してある。

図 3.11(a) を見ると、電荷密度は炭素原子付近に集中して分布していることが分かる。Li は  $z=1.83\text{\AA}$  に存在することから、Li は主に  $C 2p_z$  との結合が起きていると思われる。Li  $2s$  の電子は最近接の炭素の  $2p_z$  に移動していると考えられる。(b) を見ると、Li 付近に電荷密度がない。しかし、の電荷は  $+0.29e$  である。大きな電荷密度を

<sup>11</sup>c-density.eps

持つのは炭素のダングリングボンド付近である。図 3.11(b) から、Li  $2s$  の電子は主に C  $2p_x$ 、 $2p_y$  に移動していると考えられる。Li がクラスター平面内に存在することから、C  $2p_z$  への移動は無いと考えられる。Li  $2s$  軌道は、炭素のダングリングボンドと重なり合うだけでなく、Li  $2p_x$ 、 $2p_y$  との混成が起きている。Li のイオン性が小さいのは Li の電子が原子に存在するのではなく、Li-C の結合の位置に存在するためであり、したがって Li-C の結合は共有性であると言える。

以上のように、Li 原子はクラスターの端がダングリングボンドであるとき炭素の  $\sigma$  結合との共有性結合が起き、クラスター上及び端が水素終端させているときにはイオン性結合が起こっている。さらに、1章で述べた、 $^7\text{Li}$  NMR のナイトシフトスペクトルにおける、Li の電子状態の 2 種類の存在は、層間もしくはクラスター表面でイオン化しているものと、端で炭素と共有結合していることが関係していると考えられる。

### 3.1.3 $\text{C}_{96}\text{Li}_7$

Li を A を中心に  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造になるように 7 個 (A $\times$ 1、E $\times$ 6) 置いた  $\text{C}_{96}\text{Li}_7$  についての計算結果を示す (図 3.12、表 3.3 参照)。また、図 3.5 と同様に電荷量を示した。 $\text{C}_{96}\text{Li}_7$  では構造最適化を行なうと、全ての Li が端の方へと移動した (図 3.12 参照)。図 3.12 で A1 – A3 と Z1 – Z3 の記号がふってある 6 個の Li はクラスターの端の炭素と  $\sigma$  結合している。もう 1 つの Li には N の記号がふってある。N の Li がクラスター上にあるように見えているが、これはグラファイトクラスターの平面から非常に離れた位置 (10.6 Å 上空) に存在している。このように Li がクラスターから遠く離れることは、Li 同士の反発力が Li をクラスターから遠ざけるのに必要なエネルギーを供給していることが考えられる。また、最適化された構造は、最安定な構造ではなく準安定な構造であり、最終的な構造は初期位置のちょっとしたずれによっても、変わり得る可能性があるが、この場合そのことが本質的な問題ではなく、Li がクラスターの端に移動するとことが重要である。

表 3.3 で Li の吸着が  $-2.91$  eV になっているが、これは、それぞれの Li が  $\text{C}_{96}\text{Li}_1$  の初期位置 B ~ F の結果のような状態になっているので、その平均値になっていることが考えられる。実際に  $\text{C}_{96}\text{Li}_1$  の初期位置 B ~ F の平均値は  $-3.01$  eV であり、ほぼ一致している。

A1 – A3 の Li は端のタイプが armchair 型である部分の炭素と結合しており、Z1 – Z3 の Li は端のタイプが zigzag 型である部分の炭素と結合している。A1 の Li は最近接の 2 つの炭素と 3 員環を形成している。A1 の Li の電荷量は  $+0.57e$  (図 3.12 参照)

であり、主に電荷は最近接の 2 つの炭素に移動している。図 3.5、3.12 の zigzag 型の端の炭素と結合している Li と比べると、比較的イオン性が大きい。実際に図 3.3 のように A1 に近いサイトに Li がいると、図 3.5 のようなサイトにいるときよりも、エネルギーも高くイオン性も大きい (表 3.1 参照)。

他の 2 つの A2、A3 は A1 と違って、3 員環を形成していない。Li-C-C のなす結合角はその他の Li の影響を受け易く、結合角や結合距離は比較的自由な値をとり得る。実際に zigzag 型の端の炭素と結合している Z1–Z3 はそれぞれが自由な位置にある。Z1、Z2 からの電荷移動はほぼ最近接の炭素に移動しており、その Li の電荷量は両者とも約  $+0.3e$  であり、炭素との結合は共有性であると言える。Z3 の電荷量は約  $+0.5e$  であり、A2 と同程度である。これは、Li-C-C の結合角の違いによる変化が考えられる。

ここで注目すべきは、Li からの電荷移動が端から 1 列目、2 列目の炭素にのみ移動し、中の炭素には移動していないことである。また、Li の電荷量が  $+0.27e \sim +0.57e$  まで幅広い値をとることも注目に値する。このように幅広い値をとることが、 ${}^7\text{Li}$  NMR のナイトシフトの実験におけるブロードなスペクトルの原因であると考えられる。



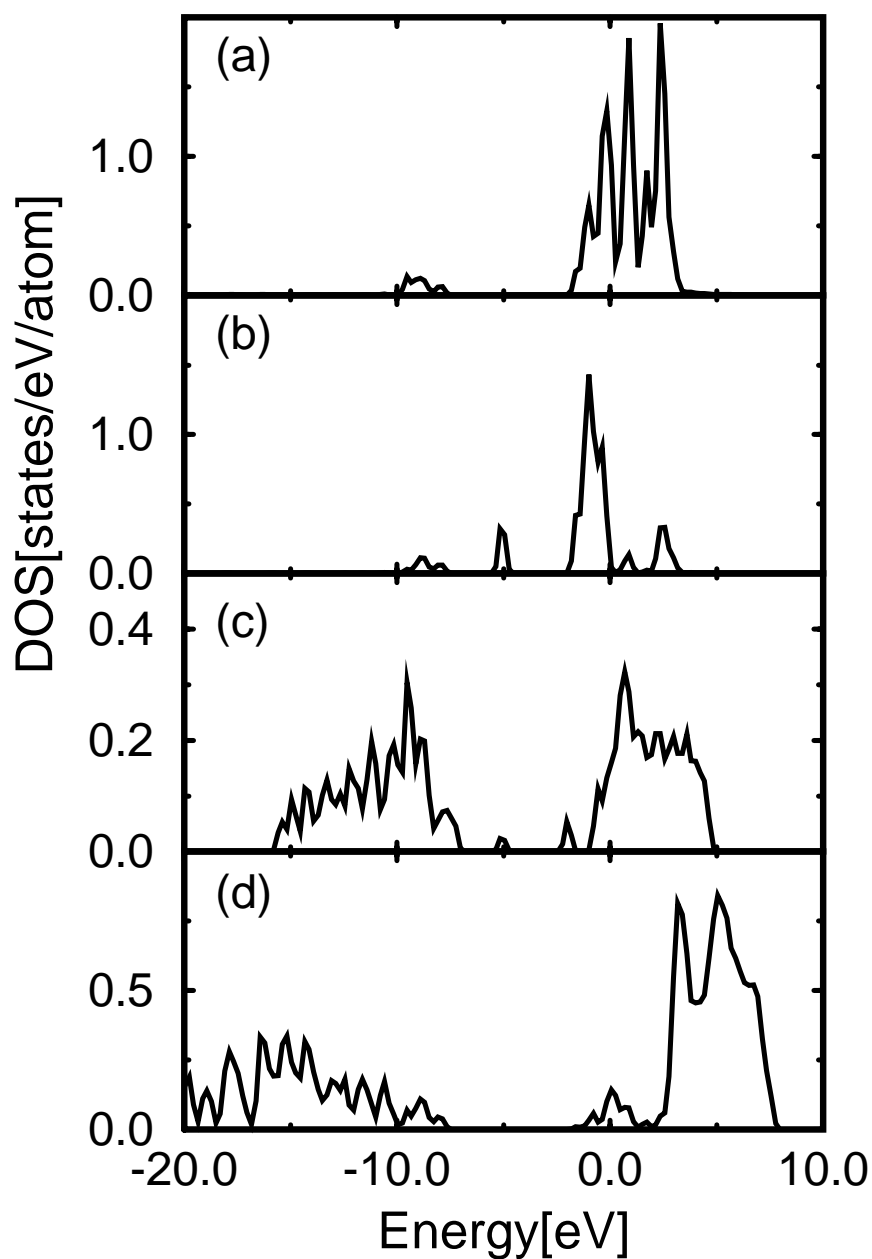


図 3.13:  $C_{96}Li_7$  の状態密度<sup>13</sup>

(a)  $Li2p_x$ 、 $2p_y$ 、(b)  $Li2s$ 、(c)  $C2p_z$ 、(d)  $C2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2s$

(Gaussian factor:  $\Delta E = 0.21\text{eV}$ )

Li の電荷移動の様子を調べるために、図 3.13に  $C_{96}Li_7$  の状態密度を示す。それぞれ、(a) が  $Li2p_x$ 、 $2p_y$ 、(b) が  $Li2s$ 、(c) が  $C2p_z$ 、(d) が  $C2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2s$  を [states/eV/atom] 単位で表している。また、Gaussian factor は  $\Delta E = 0.21\text{eV}$  である。HOMO(Highest

<sup>13</sup>C96Li7-dos1.eps

Occupied Molecular Orbital) は約  $-5\text{eV}$  にある。この軌道の成分は、若干  $\text{C}2p_z$  が交じっているように見えるが、 $\text{C}2p_z$  は  $\alpha$  軌道の成分であり、 $\beta$  軌道の成分は、ほぼ  $\text{Li}2s$  のみであり、図 3.12 の  $N$  の  $\text{Li}2s$  である。電子が占有している状態に、 $\text{Li } 2p_x$ 、 $2p_y$  と  $2s$  成分が交じっているが、これは  $\text{Li}2p_x$ 、 $2p_y$  と  $2s$  が混成軌道を形成し、炭素のダングリグボンドと結合しているからである。

#### 3.1.4 $\text{C}_{96}\text{Li}_7\text{H}_{24}$

水素終端されているモデルに、 $\text{Li}$  を  $\text{C}_{96}\text{Li}_7$  と同じように置き、構造最適化を行なった結果を図 3.14 に示す。このとき、 $\text{Li}$  は 7 個全てクラスター上に存在している。

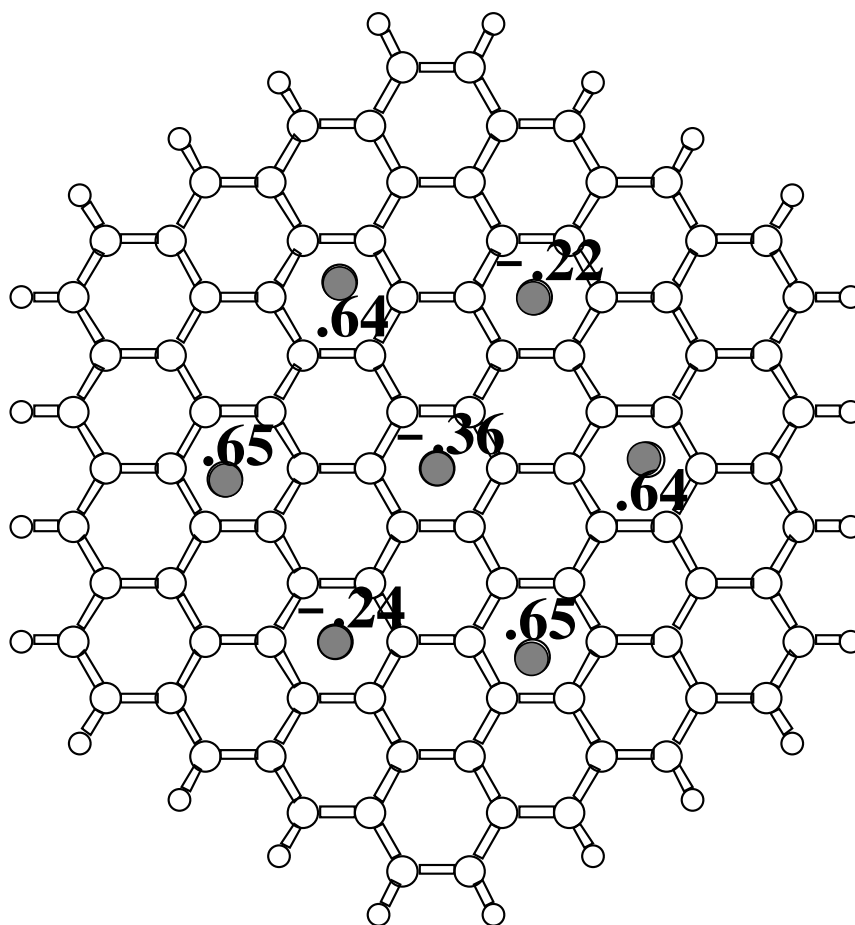
$\text{C}_{96}\text{Li}_7\text{H}_{24}$  の結果から、クラスター上よりも水素終端されている端の方が  $\text{Li}$  が吸着するうえで、エネルギー的に安定であることが分かっているが、ここでは  $\text{Li-Li}$  同士の金属結合がさらに安定な状態を形成していると考えられる。図 3.14 を見ると構造は GIC のようになっているが、 $\text{Li}$  の電荷量を見ると 3 個の  $\text{Li}$  が負になっているのが分かる。これは、グラファイトクラスターが有限な大きさを持つため、その効果が  $\text{Li}$  に現れているのではないかと思われる。

図 3.14 の  $\text{Li}$  の電荷量から、7 個の  $\text{Li}2s$  の電子のうち 2 個がグラファイトクラスターに移動していることが分かる。残りの 5 個は  $\text{Li}$  に残っている。7 個の  $\text{Li}$  の平均の電荷量は  $+0.3e$  程度になる。

表 3.4 の  $\text{Li}$  の吸着エネルギーは、 $+0.19\text{ eV}$  と正の値になっているが、これはもともと E サイトが安定なサイトではないため、 $\text{Li}$  同士の相互作用によって準安定な状態になっていると考えられる。

$\text{C}_{96}\text{Li}_7$  と  $\text{C}_{96}\text{Li}_7\text{H}_{24}$  の結果から、端にダングリグボンドがあるグラファイトクラスターでは端の炭素と結合し、端が水素終端されたグラファイトクラスター上には、 $\text{Li}$  は  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造をとることができると考えられる。したがって、クラスター上とクラスターの端に  $\text{Li}$  が存在できると考えられ、このことが  $\text{Li}$  が過剰に吸着できることの一因になっていると考えられる。

また、クラスターへの  $\text{Li}$  ドープの順序として、エネルギー的な安定性から考えると、まずダングリグボンドを持つ炭素と結合し、そのようなサイトが埋まったのちに、クラスター上にイオン化した  $\text{Li}$  が入り込むような順序が考えられるが、実際に充電する際にも共有結合サイトが先に埋まり、イオン結合サイトが埋まるので、実験と一致している。

図 3.14:  $C_{96}Li_7H_{24}$  の最適化構造<sup>14</sup>

全エネルギー (eV)	-11778.97
Li 吸着エネルギー (eV)	+0.19
Li 電荷量 (e)	-0.36 ~ +0.65

表 3.4:  $C_{96}Li_7H_{24}$  の計算結果

### 3.1.5 $C_{96}Li_7H_{20}$ 、 $C_{96}Li_7H_{16}$

実際の系では、850 ° C 程度の熱処理でグラファイトクラスターからの水素の脱離反応が起きる。したがって、この程度の温度で熱処理したクラスターでは、端が水素終端されている部分と、水素が脱離しダングリングボンドになっている部分が混在していると思われる。そこで、クラスターの端がダングリングボンドと水素終端の混在

<sup>14</sup>C96Li7-sep-wch.eps



になっている  $C_{96}Li_7H_{20}$ 、 $C_{96}Li_7H_{16}$  の計算を行ない、その結果を示す。 $C_{96}Li_7H_{24}$  から、6 角形の 1 辺分の水素 4 個を取り去ったものが  $C_{96}Li_7H_{20}$  であり、2 辺分取り去ったものが  $C_{96}Li_7H_{16}$  である。また、 $C_{96}Li_7H_{16}$  の場合、6 角形の対称性 ( $D_{6h}$ ) から 2 辺分の取り方が、ベンゼンにおける置換基の位置のように 3 種類ある。図 3.15 のように、隣あった辺から取るもの (ベンゼンの ortho)、向かいあった辺から取るもの (para)、それ以外 (meta) の 3 種類である。この 3 種類について計算を行なった。

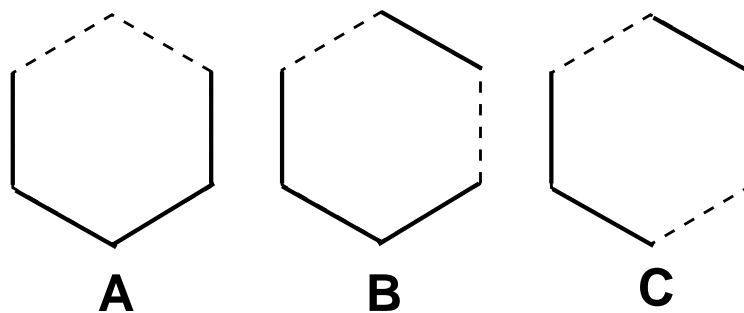
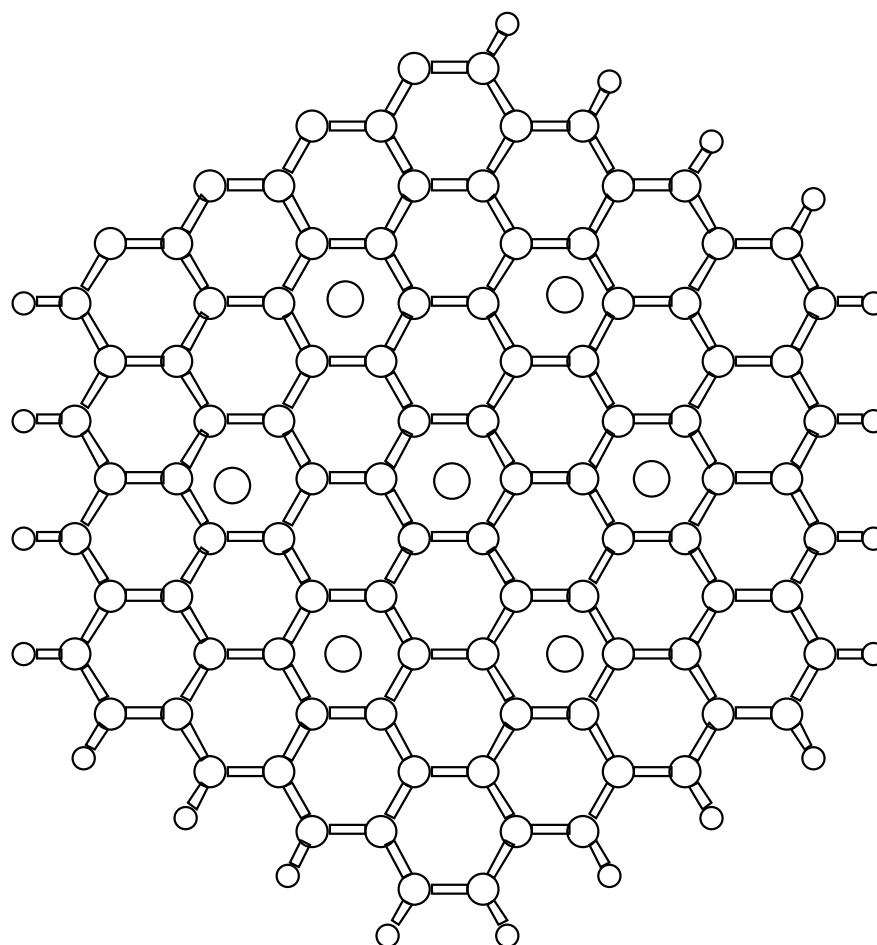


図 3.15:  $C_{96}H_{16}$  の 3 種類<sup>15</sup>

図 3.16 に  $C_{96}Li_7H_{20}$  の構造最適化の結果を示す。図 3.16 を見て分かるように、 $C_{96}Li_7H_{24}$  と同様に、7 個の Li は全てクラスター上に存在している。したがって、多少であればダングリングボンドが存在しても、Li はクラスター上に吸着が可能であると考えられる。

<sup>15</sup>c96h16-abc.eps

図 3.16:  $C_{96}Li_7H_{20}$  の最適化構造<sup>16</sup>

全エネルギー (eV)	-11709.18
Li 電荷量 (e)	-0.30 ~ +0.65

表 3.5:  $C_{96}Li_7H_{20}$  の計算結果

図 3.17 ~ 3.19 に 3 種類の  $C_{96}Li_7H_{16}$  の構造最適化の結果を示す。 $C_{96}Li_7H_{16}$  では、Li は初期位置の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造から移動する。meta、para の  $C_{96}Li_7H_{16}$  では、 $C_{96}Li_1$  のように端の炭素と  $\sigma$  結合している Li も存在する。さらに興味深いのは、 $C_{96}Li_7H_{16}$  (ortho,para) では、 $Li_2$ 、 $Li_3$  のようなクラスターが存在していることである。この場合の Li の電荷量は、 $Li_2$  クラスターは  $+0.30e$ 、 $+0.21e$  であり、Li 同士で共有結合していることが考えられ、 $Li_3$  クラスターはグラファイト平面に近い 2 個が  $-0.23e$ 、 $+0.51e$  で、他の 1 個が  $+0.65e$  であり、Li と C がイオン結合していることが考えられる。

<sup>16</sup>C96Li7H20.ps

$C_{96}Li_7H_{16}$ (para) では 1 個の Li がダングリングボンドの端の炭素と  $\sigma$  結合し、1 個の Li が水素末端の端に吸着し、2 個の Li がクラスター上に吸着して、残り 3 個の Li が  $Li_3$  のクラスターをグラファイトクラスター上に形成している。 $Li_3$  クラスターの形は 3 角形になっており、グラファイトクラスターに対して垂直になっている。3 角形の 1 辺はグラファイトクラスターと平行で、その長さは  $2.50\text{\AA}$  である。他の 2 辺は、平行な 1 辺よりも長く  $3.03\text{\AA}$  である。

$C_{96}Li_7H_{16}$ (ortho) では 5 個の Li はクラスター上に GIC のように吸着しているが、残り 2 個の Li は  $Li_2$  クラスターを形成している。Li 同士の距離は  $2.72\text{\AA}$  で、グラファイトクラスターに対してほぼ平行な位置にあり、グラファイトクラスターからの距離は約  $2.48\text{\AA}$  である。しかし、 $Li_2$  クラスターの Li は 6 員環の中心位置にはなく、C-C の  $\sigma$  結合の上に存在している。

以上から、佐藤らが提案したように  $Li_2$  クラスターを形成し吸着することも可能であるが、 $Li_2$  クラスターを形成した場合、Li 同士で電子を共有しグラファイトクラスターへの電子の移動が起こりにくいと考えられる。したがって、 $Li_2$  クラスターが吸着することが、放電容量の増加を伴う、Li の過剰吸着の本質であるとは考えにくい。

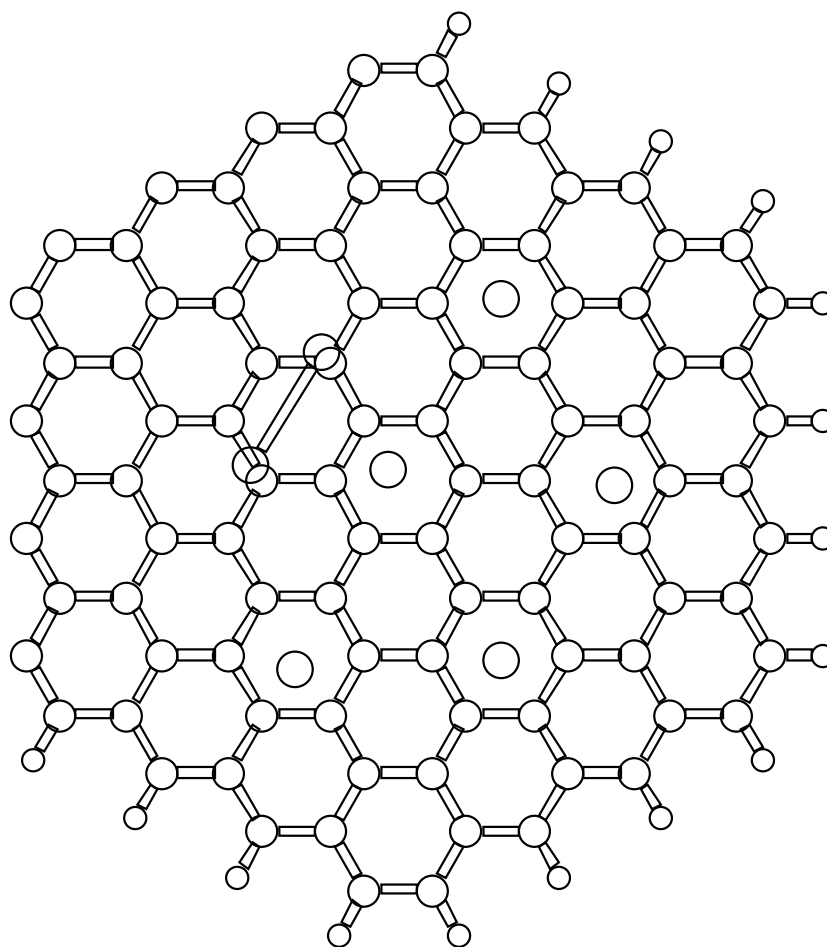
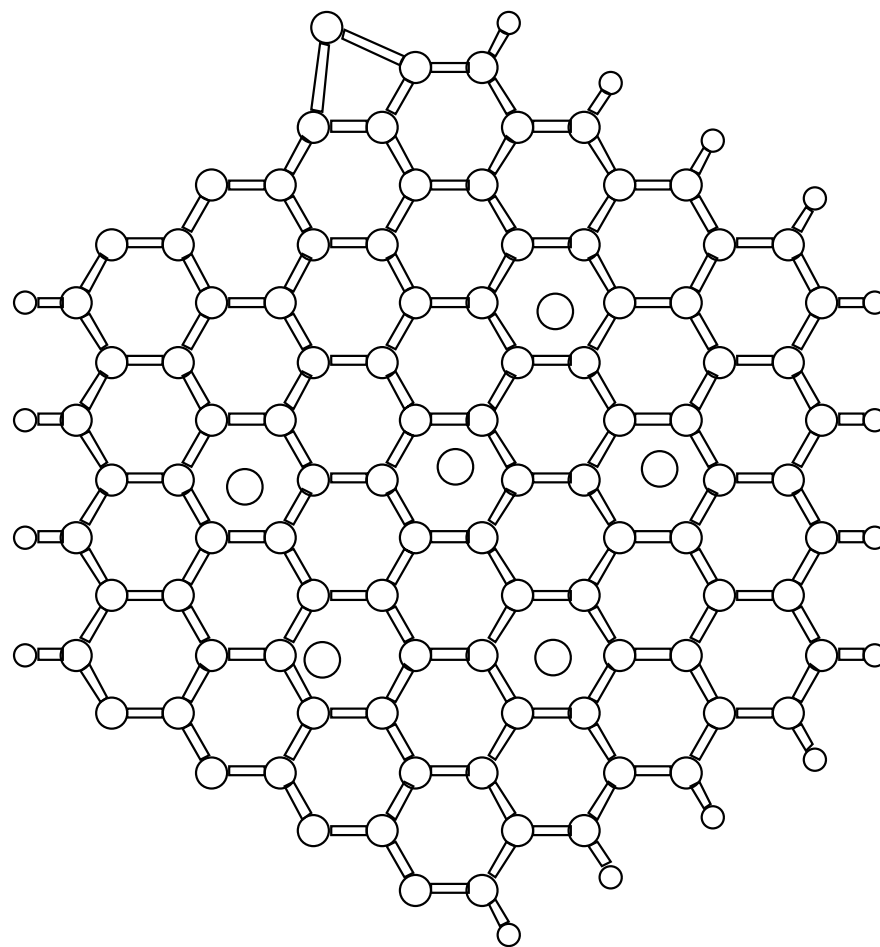
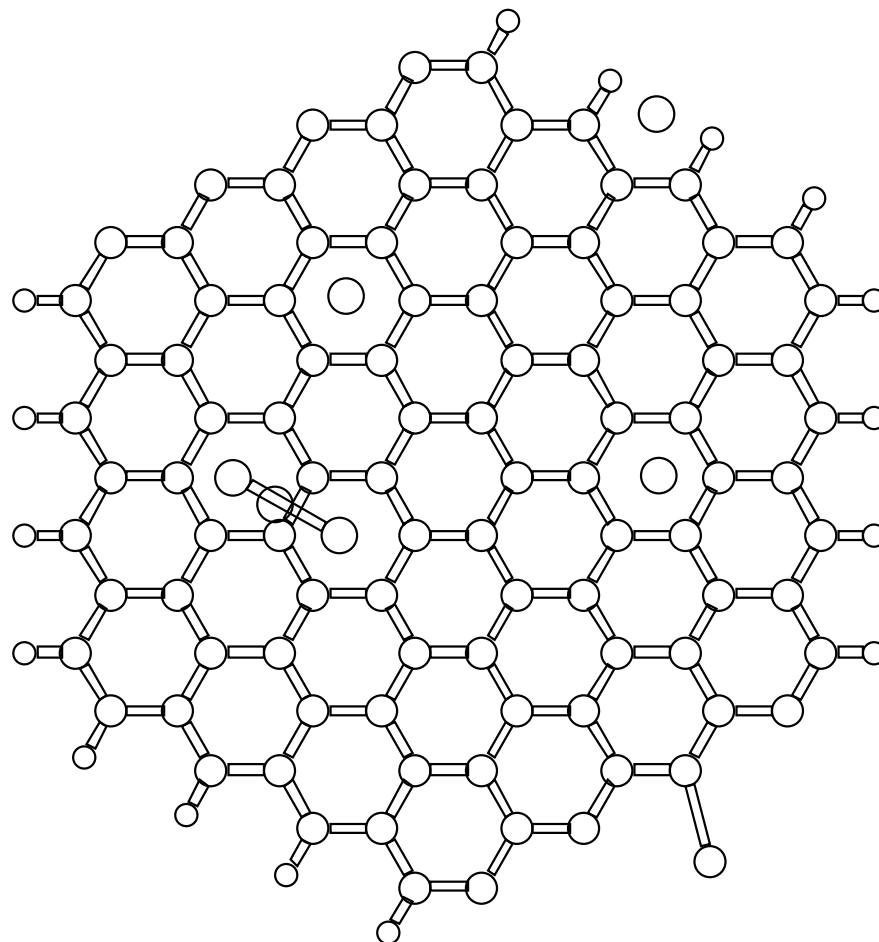


図 3.17: C<sub>96</sub>Li<sub>7</sub>H<sub>16</sub>(ortho) の最適化構造<sup>17</sup>

図 3.18: C<sub>96</sub>Li<sub>7</sub>H<sub>16</sub>(meta) の最適化構造<sup>18</sup>

---

<sup>18</sup>C96Li7H16-vol2.ps

図 3.19:  $C_{96}Li_7H_{16}$  (para) の最適化構造<sup>19</sup>

構造	ortho	meta	para
全エネルギー (eV)	-11636.77	-11640.63	-11643.21
Li 電荷量 (e)	-0.30 ~ +0.65	-0.30 ~ +0.65	-0.29 ~ +0.63

表 3.6:  $C_{96}Li_7H_{16}$  の計算結果

### 3.1.6 $C_{96}Li_{26}H_{24}$

Li が単一グラファイトシートにどこまで吸着できるかという問題は、非常に興味深い。そこで、 $C_{96}H_{24}$  の両面に Li を 13 個ずつ置いた  $C_{96}Li_{26}H_{24}$  について計算を行った。図 3.20 に  $C_{96}Li_{26}H_{24}$  の構造最適化、表 3.7 に主な計算結果を示す。図 3.20 のように Li はクラスター上に両面に 13 個吸着できることが分かる。このときの組成比は Li:C=1:3.7 程度になり、GIC よりも過剰に吸着できる。また、Li の電荷量は図 2.4 の E サイトにあるものが、約  $-0.30e$  で、A、D サイトのものが約  $+0.60e$  である。

<sup>19</sup>C96Li7H16.ps

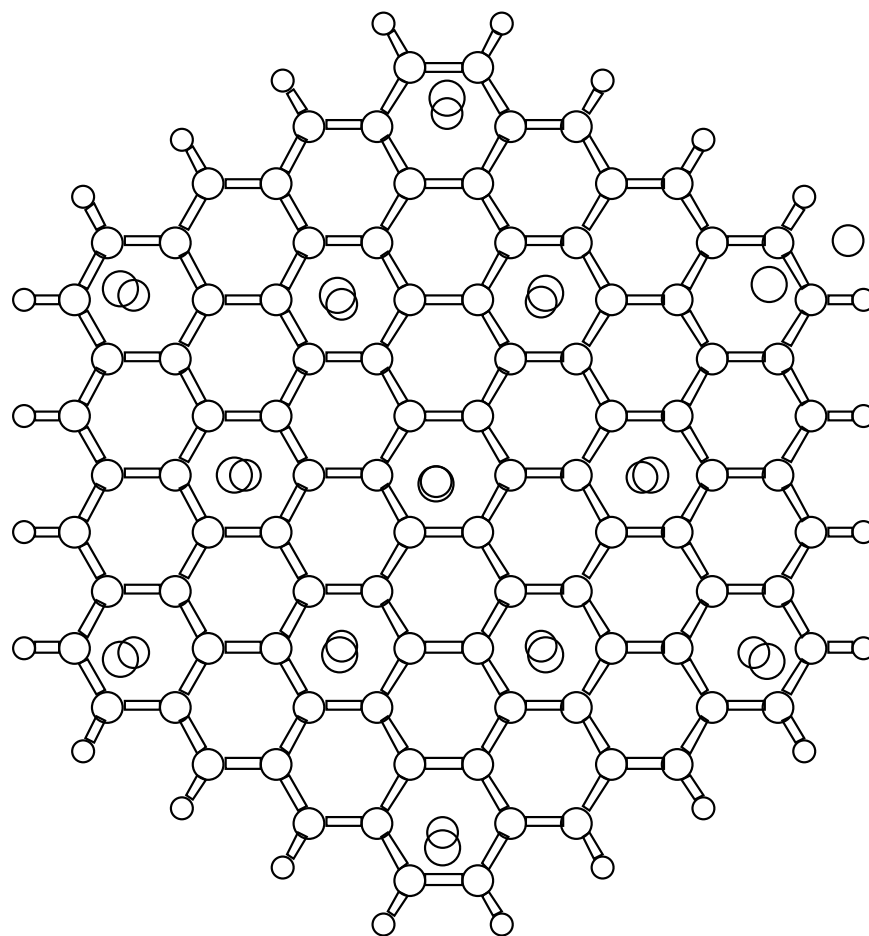


図 3.20:  $C_{96}Li_{26}H_{24}$  の最適化構造<sup>20</sup> (Li:C=1:3.7)

全エネルギー (eV)	-11883.37
Li 吸着エネルギー (eV)	-0.09
Li 電荷量 (e)	-0.35 ~ +0.69

表 3.7:  $C_{96}Li_{26}H_{24}$  の計算結果

水素終端されている端に Li が吸着できることを考える、更に端に Li を  $6 \times 2$  個 ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造) つけば、 $Li:C=19 \times 2:96=1:3$  になる。また、数層重なった場合を考えてみる。3 層重なり端が水素終端されていて、クラスタの片面に Li が 19 個ついている場合は、 $Li:C=19 \times 5:96 \times 3 = 1:3.03$  になり、層の数が極端に増えない限り組成比はあまり変化は見られない。

このように、 $C_{96}H_{24}$  では  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造を保つように Li の吸着を考えると、組成比は 1:3 が限界であるように思われる。しかし、実際には様々な形や大きさのクラス

<sup>20</sup>C96Li13x2-sep.ps

ターが存在しているため、それらの組成比の平均的な値が実験に反映されると考えられる。

## 3.2 ラマン強度

次に、クラスターモデルのラマン強度の計算結果を以下に示す。

### 3.2.1 $C_{60}$

まず、代表的なフラレンである  $C_{60}$  のラマン強度の計算結果を図 3.21 示し、実験結果を図 3.22 に示し、それらの値を表 3.2.1 に示す。

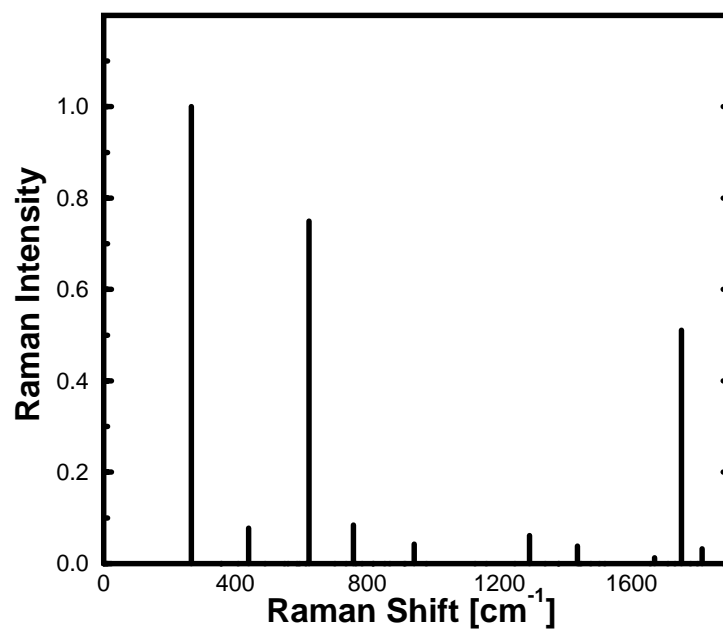
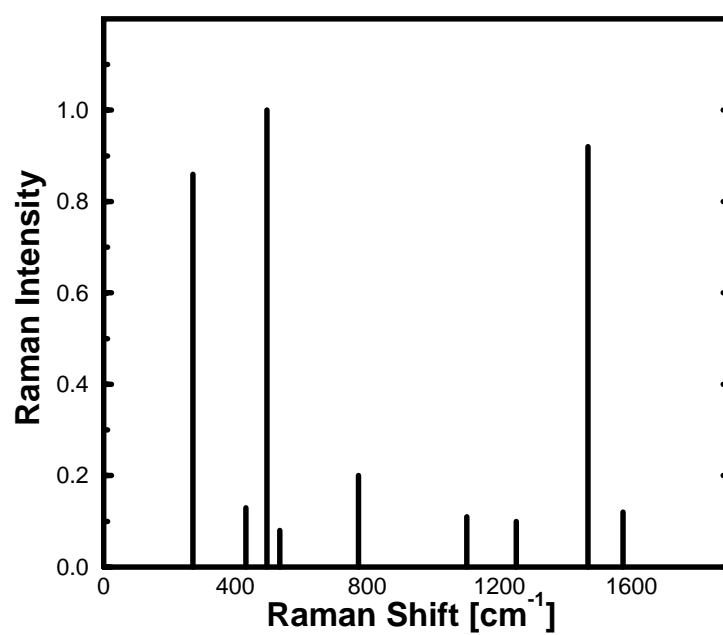
ラマン散乱は、スペクトルに現れる振動モードをその分子の対称性から群論によって予測できる。

ラマン散乱は、分子振動によって分極率の変化を受けるために起こる現象であり、分極率テンソルは 2 次のテンソルであるから  $x^2$ 、 $y^2$ 、 $z^2$ 、 $xy$ 、 $yz$ 、 $zx$  を基底とする既約表現で変換される。したがって  $C_{60}$  の場合、その対称性  $I_h$  の指標表からラマン活性な振動モードは、 $A_g$ 、 $H_g$  であることが分かる。このことは、実験においても確認されている (表 3.2.1)。本研究においても図 3.21、表 3.2.1 を見て分かるように 2 つの  $A_g$ 、8 つの  $H_g$  モードのみスペクトルが現れている。

振動数を見てみると、実験と計算の結果は一致しておらず、計算結果の方が値が高くなっており、特に高振動数でのずれが大きい。これは MOPAC の製作者である J.J.P.Stewart も指摘しており、Stewart は振動数を 15% 程度ずらすことで補正しようとしている [16]。しかし、それでも  $50\text{cm}^{-1}$  程度のずれがある。

強度比では、実験と計算の結果に多少のずれがある。しかし、3 つの大きいピークが存在し、その他のピークが小さい点では一致している。したがって、この計算方法はラマン強度計算において妥当な計算方法であると考えられる。また、文献 [14] ではほぼ一致した結果が得られているが、この違いは第一原理計算より求めた固有ベクトルと、半経験的な計算で求めた固有ベクトルの違いが現れているものと思われる。



図 3.21: C<sub>60</sub> のラマン強度<sup>21</sup>図 3.22: C<sub>60</sub> の実験結果 [17]<sup>22</sup>

---

<sup>21</sup>c60-ri.eps<sup>22</sup>c60raman-ri.eps

既約表現	振動数 (実験)	振動数 (計算)	強度比 (実験)	強度比 (計算)
$H_g$	271	266	0.86	1.00
$H_g$	431	440	0.13	0.08
$A_g$	495	623	1.00	0.75
$H_g$	710	758	0.07	0.08
$H_g$	774	941	0.20	0.04
$H_g$	1100	1290	0.11	0.06
$H_g$	1250	1436	0.10	0.04
$H_g$	1425	1669	0.06	0.01
$A_g$	1468	1751	0.92	0.51
$H_g$	1574	1813	0.12	0.03

表 3.7:  $C_{60}$  の既約表現と振動数、ラマン強度

### 3.2.2 グラファイトクラスター

次に、 $D_{6h}$  の対称性を持つグラファイトクラスター  $C_{54}$ 、 $C_{24}$ 、 $C_6$  の結果を図 3.23 ~ 図 3.27 に示し、 $D_{2h}$  の対称性を持つグラファイトクラスター  $C_{10}$ 、 $C_{14}$  の結果を図 3.28、図 3.30 に示す。

$C_{54}$ 、 $C_{24}$ 、 $C_6$  は  $D_{6h}$  の対称性を持つので、群論によって予測されるラマン活性モードは、 $A_{1g}$ 、 $E_{1g}$ 、 $E_{2g}$  であり、計算結果と一致している。特に、一番振動数の低い  $A_{1g}$  (環の伸縮) のピークが最も大きく、クラスターのサイズが大きくなるほど、振動数が小さくなる。また、 $1700 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $E_{2g}$  モードは、振動数を  $C_{60}$  と同じように 15% 程度ずらすと、約  $1580 \text{ cm}^{-1}$  になる。したがって、このモードがグラファイトのラマンスペクトルに現れるモードであると考えられる。このモードは、 $A_{1g}$  モードとは反対にクラスターのサイズが大きくなると、高振動数側にシフトしているように見える。このことは、図 2.2 で  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークが、処理温度が低いほど高振動数側にシフトしていることと対応していると考えられる。

また、 $C_{10}$ 、 $C_{14}$  は  $D_{2h}$  の対称性を持つので、群論によって予測されるラマン活性モードは、 $A_g$ 、 $B_{1g}$ 、 $B_{2g}$ 、 $B_{3g}$  であり、これも計算結果と一致している。最もピークが大きいモードは  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $A_g$  モードであり、クラスターのサイズが大きくなると、低振動数側にシフトする。

このように、 $A_{1g}$ 、 $A_g$  のような全対称モードのピークはクラスターのサイズに敏感である。したがって、 $400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークに注目すれば、クラスターのサ

イズが決定できると考えられる。

また、 $C_{54}$  に Li を 1 個吸着させた  $C_{54}Li_1$  についてもラマン強度の計算を行ったが、 $C_{54}$  との明確な違いは見られなかった。

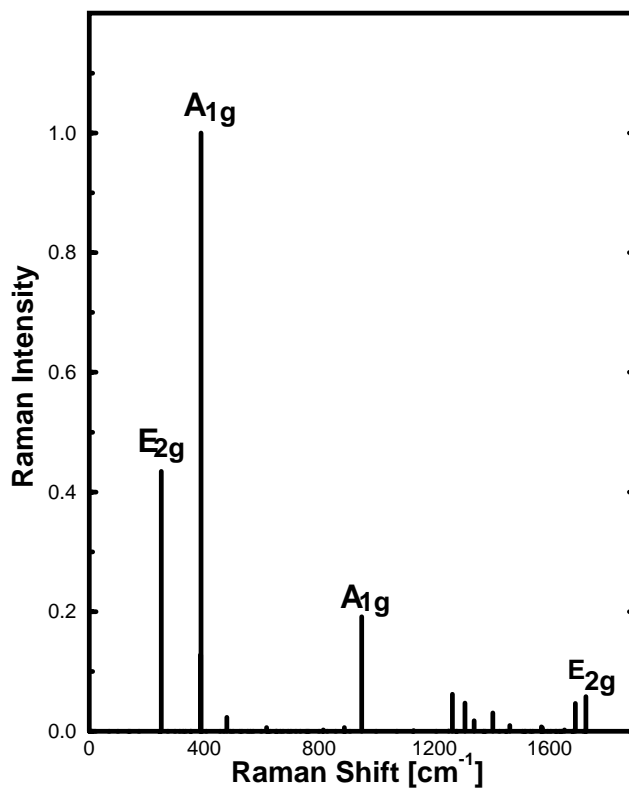


図 3.23:  $C_{54}$  のラマン強度<sup>23</sup>

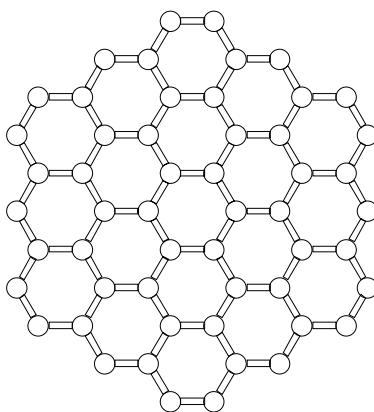
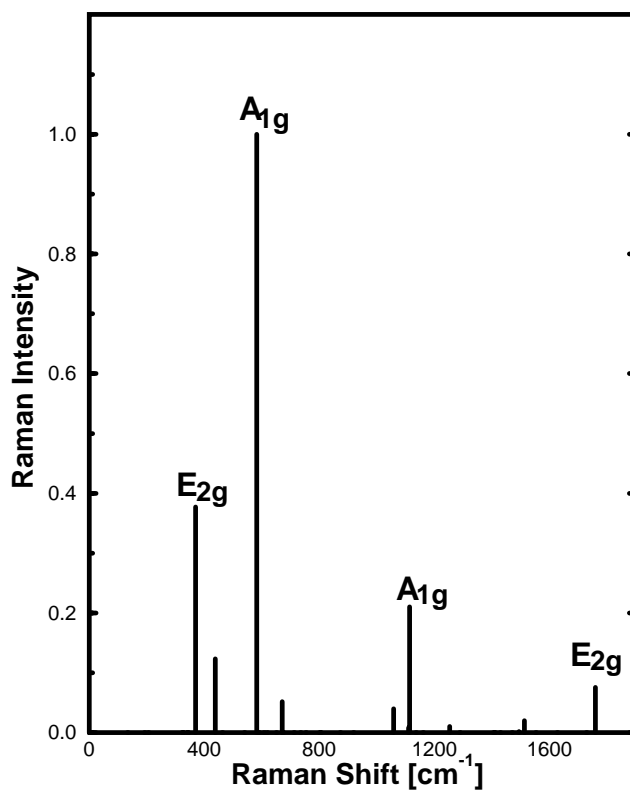
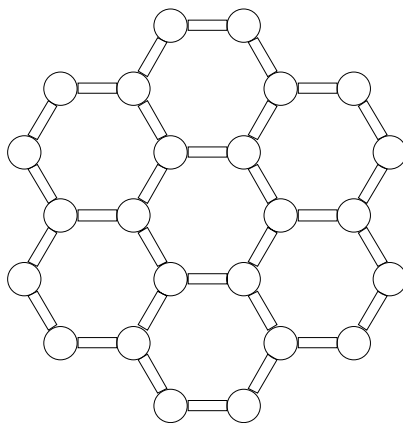


図 3.24:  $C_{54}$  の構造<sup>24</sup>

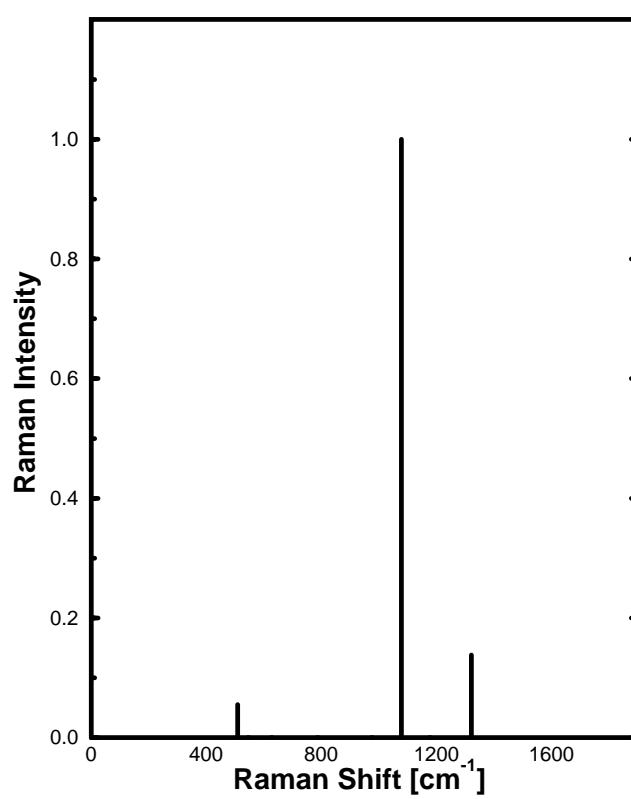
<sup>23</sup>C54-ri.ps

<sup>24</sup>C54.ps

図 3.25: C<sub>24</sub> のラマン強度<sup>25</sup>図 3.26: C<sub>24</sub> の構造<sup>26</sup>

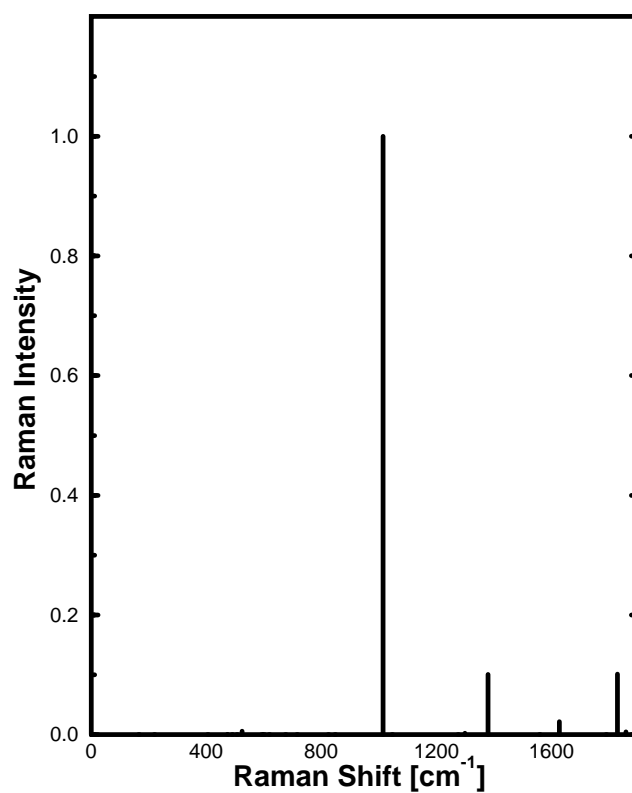
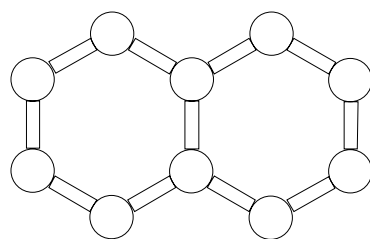
---

<sup>25</sup> C24-ri.ps<sup>26</sup> C24.ps

図 3.27: C<sub>6</sub> のラマン強度<sup>27</sup>

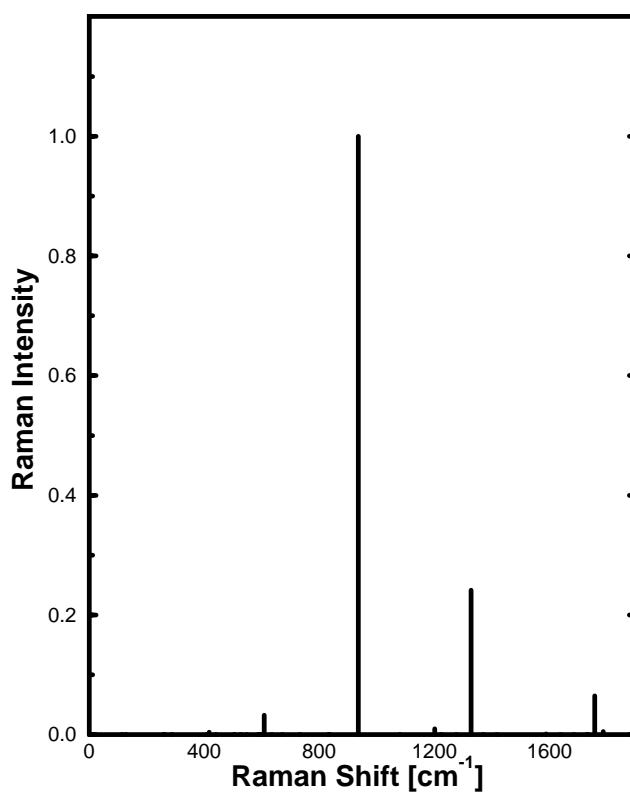
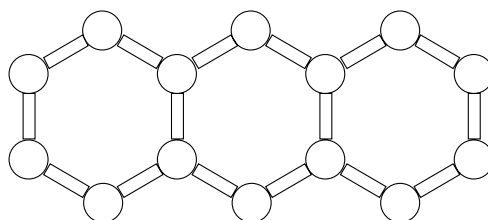
---

<sup>27</sup>C6-ri.ps

図 3.28: C<sub>10</sub> のラマン強度<sup>28</sup>図 3.29: C<sub>10</sub> の構造<sup>29</sup>

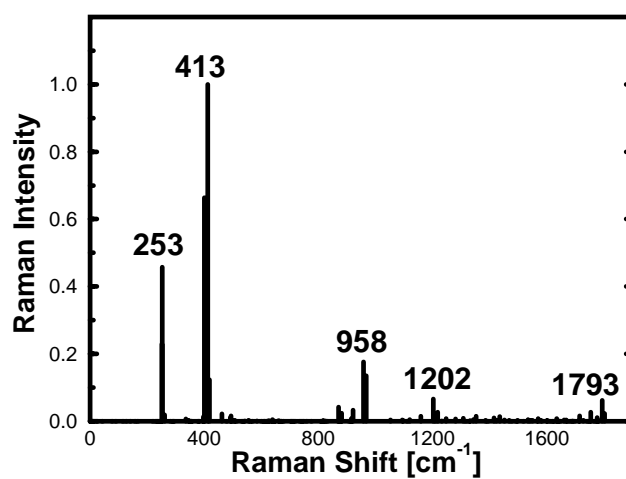
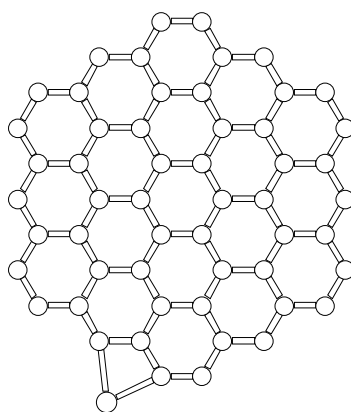
---

<sup>28</sup>C10-i.ps<sup>29</sup>C10.ps

図 3.30: C<sub>14</sub> のラマン強度<sup>30</sup>図 3.31: C<sub>14</sub> の構造<sup>31</sup>

---

<sup>30</sup>C14-i.ps<sup>31</sup>C14.ps

図 3.32:  $C_{54}Li_1$  のラマン強度<sup>32</sup>図 3.33:  $C_{54}Li_1$  の構造<sup>33</sup>

---

<sup>32</sup>C54Li1-i.eps<sup>33</sup>C54Li1.ps



## 第 4 章

### 結論

本章では、本研究で得られた結論を述べ、更に今後の課題について述べる。

本研究ではグラファイトクラスターに Li をドーピングしたモデルについて電子状態を半経験的分子軌道法を用い計算し、さらにクラスターの振動解析を行ない、その固有ベクトルからラマン強度の計算を行なった。その計算より以下のようなことが明らかになった。

- グラファイトクラスターの端と上に Li が吸着できる。特に、水素終端された端にイオン結合できることが、PPP 焼成体で GIC よりも多くの Li が吸着できる原因となっている。
- グラファイトクラスターの端の C と Li の結合は、端にダングリングボンドがあるときは、C-Li の結合は共有性の結合になり、端が水素終端されているときは、C-Li の結合はイオン性の結合になり、 ${}^7\text{LiNMR}$  の実験において共有性とイオン性の 2 つのピークが現れる原因となっている。
- グラファイトクラスターのラマン強度は、全対称モードがクラスターサイズに敏感であり、このピークに注目すればクラスターサイズを決定できる。

本研究では、ラマン強度の計算は 2 つの対称性について計算を行ったが、更に数種類の対称性について計算を行えば、クラスターのラマン強度について明らかになると考えられる。

## 謝辞

本研究及び論文作成にあたり、終始御懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました指導教官である齋藤理一郎助教授に衷心より御礼の言葉を申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、熱心な御指導をいただくとともに種々の御高配を賜りました木村忠正教授、湯郷成美助教授に深謝の意を表します。

また、研究活動とともにし、多くの援助をいただいた竹谷隆夫氏、中島瑞樹氏、八木将志氏に深謝いたします。

そして、数々の御援助、御助言をしていただいた清水優氏、土田晴江さん、出島徹氏、西田康宏氏はじめ木村・齋藤研究室の大学院生、卒研生の方々に感謝致します。

また、超並列計算機 VPP-500 を使用させて頂いた東京大学物性研究所に感謝致します。

最後に、事務業務をして頂いた中新田美雪さん、山本純子さんに感謝致します。

## 参考文献

- [1] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advances in Phys.* **30**, 139 (1981).
- [2] K. Tozawa, *固体物理* **31**, 925 (1996).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature (London)* **318**, 162–163 (1985).
- [4] T. P. Martin, N. Malinowski, U. Zimmermann, U. Näher, and H. Schaber, *J. Chem. Phys.* **99**, 4210 (1993).
- [5] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science* **264**, 556 (1994).
- [6] K. Tanaka, S. Yata, and T. Yamabe, *Synthetic Metals* **71**, 2147 (1995).
- [7] S. Yata, Y. Hato, H. Kinoshita, N. Ando, A. Anekawa, T. Hashimoto, M. Yamaguchi, K. Tanaka, and T. Yamabe, *Synthetic Metals* **73**, 273 (1995).
- [8] M. Endo, Y. Nishimura, T. Takahashi, A. Takamuku, T. Tamaki, *炭素* **172**, 121 (1996).
- [9] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- [10] M. J. Matthews, X. X. Bi, M. S. Dresselhaus, M. Endo, and T. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1078–1080 (1996).
- [11] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).
- [12] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* (1996). to be submitted.

- 
- [13] J. J. P. Stewart, Fujitsu Limited Tokyo Japan, (1993). semiempirical quantum chemistry library.
- [14] S. Guha, J. Menendez, J.B. Page, and G.B. Adams, Phys. Rev. B **53**, 13106 (1996)
- [15] M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, M. Endo, Y. Sasabe, T. Takahashi, and K. Takeuchi, J. Mater. Res. **11**,3099 (1996).
- [16] J. J. P. Stewart and M. B. Coolidge, J. Comp. Chem **12**, 1157 (1991).
- [17] B. Chase, N. Herron, and E. Holler, J. Phys. Chem. **96**, 4262 (1992).

## 付録 A

# MOPAC の入力 DATA

MOPAC の入力ファイルの例として以下に  $C_{96}H_{24}Li_1$  の初期位置が A であるものを示す。

```
SYMMETRY T=1.0D NOINTER GNORM=1.0 PM3 GEO-OK UHF CAMP VECTORS
Graphite symmetry adopted MOPAC coordrinates
neutral
C 0.00000000 0 0.00000000 0 0.00000000 0 0 0 0
C 1.42000000 1 0.00000000 0 0.00000000 0 1 0 0
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 2 1 0
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 3 2 1
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 4 3 2
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 5 4 3
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 1 2 3
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 7 1 2
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 8 7 1
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 2 3 4
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 10 2 3
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 11 10 2
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 3 4 5
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 13 3 4
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 14 13 3
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 4 5 6
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 16 4 5
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 17 16 4
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 5 6 1
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 19 5 6
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 20 19 5
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 6 1 2
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 22 6 1
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 23 22 6
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 8 7 1
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 25 8 7
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 26 25 8
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 9 8 7
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 28 9 8
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 29 28 9
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 11 10 9
C 1.42000000 0 120.00000000 0 0.00000000 0 31 11 10
C 1.42000000 0 120.00000000 0 180.00000000 0 12 11 10
```

C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	33	12	11
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	34	33	12
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	14	13	12
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	36	14	13
C	1.42000000	0	120.00000000	0	180.00000000	0	15	14	13
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	38	15	14
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	39	38	15
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	17	16	15
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	41	17	16
C	1.42000000	0	120.00000000	0	180.00000000	0	18	17	16
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	43	18	17
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	44	43	18
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	20	19	18
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	46	20	19
C	1.42000000	0	120.00000000	0	180.00000000	0	21	20	19
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	48	21	20
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	49	48	21
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	23	22	21
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	51	23	22
C	1.42000000	0	120.00000000	0	180.00000000	0	51	23	22
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	53	51	23
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	26	25	30
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	55	26	25
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	56	55	26
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	57	30	29
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	58	57	30
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	29	28	32
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	60	29	28
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	61	60	29
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	62	32	31
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	63	62	32
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	64	35	34
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	65	64	35
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	66	65	64
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	67	34	33
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	68	67	34
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	69	37	36
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	70	69	37
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	71	40	39
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	72	71	40
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	73	72	71
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	74	39	38
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	75	74	39
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	76	42	41
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	77	76	42
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	78	45	44
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	79	78	45
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	80	79	78
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	81	44	43
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	82	81	44
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	83	47	46
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	84	83	47
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	85	50	49
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	86	85	50
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	87	86	85
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	88	49	48
C	1.42000000	0	120.00000000	0	0.00000000	0	89	88	49

```
C 1.4200000 0 120.0000000 0 0.0000000 0 90 52 51
C 1.4200000 0 120.0000000 0 0.0000000 0 91 90 52
C 1.4200000 0 120.0000000 0 0.0000000 0 92 53 54
C 1.4200000 0 120.0000000 0 0.0000000 0 93 92 53
C 1.4200000 0 120.0000000 0 0.0000000 0 94 93 92
C 1.4200000 0 120.0000000 0 0.0000000 0 95 54 27
H 1.1000000 1 120.0000000 0 180.0000000 0 56 55 57
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 58 59 60
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 59 58 60
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 61 60 62
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 63 62 64
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 65 66 67
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 66 65 67
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 68 67 69
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 70 69 71
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 72 71 73
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 73 72 74
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 75 74 76
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 77 76 78
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 79 78 80
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 80 79 81
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 82 81 83
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 84 83 85
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 86 85 87
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 87 86 88
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 89 88 90
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 91 90 92
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 93 92 94
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 94 93 92
H 1.1000000 0 120.0000000 0 180.0000000 0 96 95 55
Li 2.66342260 1 73.8490288 1 -60.1514200 1 1 2 3

2 1 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
2 1 19 20 21 22 23 24 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32
2 1 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48
2 1 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64
2 1 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80
2 1 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96
97 1 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113
97 1 114 115 116 117 118 119 120
```

## 付録 B

# MOPAC DATA の加工方法

### B.1 Xmol 用 xyz 座標 DATA への変換

1. /home2/students/naka/bin/mo2xm と /home2/students/naka/bin/mo2xm\_c を使用するので自分の /bin などに copy する。(もしくは path を張る)
2. MOPAC の .out file が jobname.out だとすると、%mo2xm jobname と prompt から入力する。
3. jobname.xyz という file が出来上がる。
4. また、電荷量も表示させたい場合は、/home2/students/naka/bin/mo2xm-wch と /home2/students/naka/bin/mo2xm-wch\_c を使用する。
5. 同じように、%mo2xm-wch jobname と prompt から入力する。
6. jobname-wch.xyz という file が出来上がる。



## B.2 Xmol 用分子振動アニメーション DATA、分子振動ベクトル DATA への変換

- 分子振動アニメーション DATA

1. /home2/students/naka/bin/mo2vib と /home2/students/naka/bin/mo2vib\_c を使用する。
2. %mo2vib jobname と prompt から入力する。
3. jobname.dat2 という file ができる。jobname.xyz があることを確認したら、%mo2vib\_c jobname と入力する。
4. jobname.anm という file が出来上がる。

- 分子振動ベクトル DATA

1. /home2/students/naka/bin/mo2vib と /home2/students/naka/bin/mo2xm vib を使用する
2. %mo2vib jobname と prompt から入力する。
3. jobname.dat2 という file ができる。jobname.xyz があることを確認したら、%mo2xm vib jobname と入力する。
4. jobname-v.xyz という file が出来上がる。

## B.3 ラマン強度計算プログラム

1. jobname.dat2 と jobanname.xyz file を作成する。
2. /home2/studnets/naka/for/raman/saikin を用い (%saikin jobname)、最近接データを作成する (jobname.near)。
3. /home2/studnets/naka/for/raman/raman2 を用い (%raman2 jobname)、各振動モードごとの分極率を計算する (jobname-p.dat)。
4. /home2/studnets/naka/for/raman/rint を用い (%rint jobname)、 xvgr 用のラマン強度データを作成する (jobname-i.dat)。

各プログラムのソースは、同じ directry にある、コマンド名に拡張子 .f をつけたものである (raman2.f のソースを付録 C に示す)。

# 付録 C

## プログラムソース

### C.1 ラマン強度計算

```
c   ラマン強度計算のためのPベクトル作成プログラム
c   入力ファイル:jobname.xyz   xyz座標(xmol)
c           :jobname.near   最近接データ with sdcheck
c           :jobname.dat2   振動の固有ベクトル
c   出力ファイル:jobname-p.dat Pベクトル
c
c   n: 原子数   x,y,z: 原子のx,y,z座標   e: 元素記号
c   r0: n番目の原子から最近接原子へのvector
c   cai: f番目のmodeにおけるn番目の原子の固有vector
c           cai(i,j,k)-> i: x=1,y=2,z=3   j: 原子の番号 n   k: 振動モード番号 f
c   p: Raman 強度を求めるための行列
c           p(i,j,k)-> i,j: x=1,y=2,z=3   k: 振動モード番号 f
c   d: 関数
c   alpha1 ~ 3 論文の値
c   a1:  '|- '|
c           -
c   a2: 2  '|+ '|
c           -
c   a3:  '|- |
c           -
c ----- 初期設定 -----
c
c   implicit real*8(a-h,o-z)
c   character*16 jobname
c   character*8 e,f,li
c   parameter (n=100)
c   dimension p(3,3,3*n-6),x(n),y(n),z(n),e(n),f(3*n-6),ei(3*n-6)
c   dimension r0(3,n,3),cai(3,n,3*n-6),d(3,3),iii(8),r2(n,3)
c   dimension is(n,4),r0h(3,n,3)
c
c   call getarg(1,jobname)
c   job=index(jobname,' ')-1
c
c   write(*,*) ' プログラム スタート!!'
c
c   rd=1.425
c   li='Li'
```

```
a1s=2.30
a2s=2.30
a3s=1.28

a1d=2.60
a2d=7.55
a3d=0.32

do i=1,3
  do j=1,3
    d(i,j)=0.0
  end do
end do

do i=1,3
  d(i,i)=1.0
end do

c -----
c ---- Data 入力 -----
c ----- xyz -----
  open(61,file=jobname(:job)//'.xyz')
  read(61,*) na
  if(n.lt.na) then
    write(*,*) 'n is smaller than na !!'
    stop
  end if
  na36=3*na-6
  do i=1,na
    read(61,*) e(i),x(i),y(i),z(i)
  end do
  close(61)
c -----
c ----- 最近接 -----
  open(62,file=jobname(:job)//'.near')
  do i=1,na
    read(62,*) (is(i,j),j=1,4)
  end do
  close(62)
c -----
c ----- 固有ベクトル -----
  o=na36/8
  n1=int(o)
  n2=mod(na36,8)

  open(63,file=jobname(:job)//'.dat2')
  do i=1,n1
    read(63,*) (iii(l),f((i-1)*8+1),l=1,8)
    read(63,*) (ei((i-1)*8+1),l=1,8)
    do j=1,na
      do k=1,3
        read(63,*) ii,(cai(k,j),(i-1)*8+1),l=1,8)
      end do
    end do
  end do
```

```

    if(n2.eq.0)then
      goto 100
    else
      read(63,*) (iii(1),f((i-1)*8+1),l=1,n2)
      read(63,*) (ei((i-1)*8+1),l=1,n2)
      do j=1,na
        do k=1,3
          read(63,*) ii,(cai(k,j,n1*8+i),i=1,n2)
        end do
      end do
    endif
100 close(63)
c -----

    write(*,*) ' データ読み込み終了!!'
c -----

c --- Li の固有ベクトルを 0 にする ----
do i=1,na
  if(e(i).eq.li)then
    write(*,*) i
    do j=1,na36
      do k=1,3
        cai(k,i,j)=0.0
      end do
    end do
  end if
end do

c -----
c --- R0 vector を求める ---

do i=1,na
  do j=1,3
    if(is(i,j+1).eq.0) then
      r0(1,i,j)=0.0
      r0(2,i,j)=0.0
      r0(3,i,j)=0.0
    else
      r0(1,i,j)=x(i)-x(is(i,j+1))
      r0(2,i,j)=y(i)-y(is(i,j+1))
      r0(3,i,j)=z(i)-z(is(i,j+1))
    endif
  end do
end do

c -----

c ---- R0 の unit vector を求める

do i=1,na
  do i1=1,3
    r=0.0
    do m=1,3
      r=r+r0(m,i,i1)*r0(m,i,i1)
    end do
    r2(i,i1)=sqrt(r)
    write(70,*) r2(i,i1),i,i1
  end do
end do

```

```

        end do
    end do

    do i=1,na
        do i1=1,3
            if(r2(i,i1).eq.0.0)then
c          write(70,*) i,i1
            do m=1,3
                r0h(m,i,i1)=0.0
            end do
            else
                do m=1,3
                    r0h(m,i,i1)=r0(m,i,i1)/r2(i,i1)
                end do
            endif
        end do
    end do

c -----

c ----- P 初期化 -----

    do i=1,3
        do j=1,3
            do k=1,na36
                p(i,j,k)=0.0
            end do
        end do
    end do

c -----

c ----- P の計算 -----

    do 10 k=1,na36
        do 20 i=1,3
            do 30 j=1,3
                do 40 l=1,na
                    do 50 m=1,3

c ----- 単結合 二重結合の場合分け -----

                    if(r2(l,m).lt.rd) then
                        a1=a1d
                        a2=a2d
                        a3=a3d
                    else
                        a1=a1s
                        a2=a2s
                        a3=a3s
                    endif

c -- 内積 and 行列の大きさの計算 --

                    sumrk=0.0
                    do i1=1,3
                        sumrk=sumrk+r0h(i1,l,m)*cai(i1,l,k)
                    end do
                end do
            end do
        end do
    end do

```

```
c -----  
c ---- 行列成分計算 ----  
  
      p1=(a2*sumrk*d(i,j))/3.0  
      p2=a1*(r0h(i,l,m)*r0h(j,l,m)-(d(i,j)/3.0))*sumrk  
      p3=r0h(i,l,m)*cai(j,l,k)+r0h(j,l,m)*cai(i,l,k)  
      p4=2.0*r0h(i,l,m)*r0h(j,l,m)*sumrk  
  
      if(r2(l,m).eq.0.0)then  
c        write(70,*) l,m  
          goto 50  
        else  
          p(i,j,k)=p(i,j,k)-(p1+p2+a3*(p3-p4)/r2(l,m))  
        endif  
c -----  
  
50          continue  
40          continue  
30          continue  
20          continue  
10          continue  
  
c ---- P の計算 ここまで -----  
  
c ---- 出力 -----  
  
      open(72,file=jobname(:job)//'-p.dat')  
      do k=1,na36  
        write(72,1010) ei(k),f(k)  
        do i=1,3  
          write(72,1000) p(i,1,k),p(i,2,k),p(i,3,k)  
        end do  
      end do  
      close(72)  
c -----  
  
1000 format(f10.5,f10.5,f10.5)  
1010 format(f8.2,1x,a4)  
      stop  
      end
```

## C.2 状態密度計算

```
c
c filename.grp から状態密度を計算
c
implicit real*8(a-h,o-z)
real*8 moh
character*16 title
character*32 jobname
parameter(n1=130,nm1=n1*4,n2=301)
dimension x(n1),y(n1),z(n1),xc(n2)
dimension ycs(n2),ycp(n2),yls(n2),ylp1(n2),ylp2(n2),yh(n2)
dimension ng(n1),ms(n1),me(n1)
dimension moh(nm1*nm1),amo(nm1,nm1),bmo(nm1,nm1),aei(nm1),bei(nm1)
dimension amocs(nm1),bmocs(nm1),amocp(nm1),bmocp(nm1)
dimension amoh(nm1),bmoh(nm1),amolns(nm1),bmolns(nm1)
dimension abmolns(nm1),abmolp1(nm1),abmolp2(nm1)
dimension abmocs(nm1),abmocp(nm1)
dimension amolp1(nm1),bmolp1(nm1),amolp2(nm1),bmolp2(nm1)
dimension amo2(nm1,nm1),bmo2(nm1,nm1)

call getarg(1,jobname)

write(*,*) ' Program Start!'

j=index(jobname,' ')-1
open(60,file=jobname(:j)//'.grp')
read(60,*) title
read(60,*) n,nm,ne
if(n1.lt.n) stop 'n1.lt.n'

read(60,*) (ng(i),i=1,n)

do i=1,n
  read(60,*) x(i),y(i),z(i)
end do

read(60,*) (ms(i),me(i),i=1,n)
read(60,*) (m,i=1,n*3)
read(60,*) (moh(i),i=1,nm*nm)

k=0
do i=1,nm
  do j=1,nm
    k=k+1
    amo(i,j)=moh(k)
  end do
end do

read(60,*) (aei(i),i=1,nm)
read(60,*) (moh(i),i=1,nm*nm)

k=0
do i=1,nm
  do j=1,nm
    k=k+1
    bmo(i,j)=moh(k)
```

```

        end do
    end do

    read(60,*) (bei(i),i=1,nm)
    close(60)

    write(*,*) 'Data Read Finish!!'

c    ここまでが data 読み込み

c    ここから計算

c    MO2 の計算

    do i=1,nm
        do j=1,nm
            amo2(i,j)=amo(i,j)*amo(i,j)
            bmo2(i,j)=bmo(i,j)*bmo(i,j)
        end do
    end do

c    Carbon , Lithium , Hydrogen の振り分け
c    amoc(nm),amol(nm),amoh(nm)

c    amoc,amoh,amol の初期化

    do i=1,nm
        amocs(i)=0.0
        bmocs(i)=0.0
        amocp(i)=0.0
        bmocp(i)=0.0
        amoh(i)=0.0
        bmoh(i)=0.0
        amols(i)=0.0
        bmols(i)=0.0
        amolp1(i)=0.0
        bmolp1(i)=0.0
        amolp2(i)=0.0
        bmolp2(i)=0.0
    end do

c    振り分け and 和
c    nc:Carbon の数 nh:Hydrogen の数 nl:Lithium の数

    nc=0
    nh=0
    nl=0

    do i=1,nm
        do j=1,n
            if (ng(j).eq.6) then
                nc=nc+1
                amocs(i)=amocs(i)+amo2(i,(j-1)*4+1)
                amocs(i)=amocs(i)+amo2(i,(j-1)*4+2)
                amocs(i)=amocs(i)+amo2(i,(j-1)*4+3)
                amocp(i)=amocp(i)+amo2(i,(j-1)*4+4)
                bmocs(i)=bmocs(i)+bmo2(i,(j-1)*4+1)
            end if
        end do
    end do

```



```

        bmocs(i)=bmocs(i)+bmo2(i,(j-1)*4+2)
        bmocs(i)=bmocs(i)+bmo2(i,(j-1)*4+3)
        bmocp(i)=bmocp(i)+bmo2(i,(j-1)*4+4)
    else
        if (ng(j).eq.1) then
            nh=nh+1
            amoh(i)=amoh(i)+amo2(i,(j-1)*4+1)
            bmoh(i)=bmoh(i)+bmo2(i,(j-1)*4+1)
        else
            if (ng(j).eq.3) then
                nl=nl+1
                amols(i)=amols(i)+amo2(i,(j-1)*4+1)
                amolp1(i)=amolp1(i)+amo2(i,(j-1)*4+2)
                amolp1(i)=amolp1(i)+amo2(i,(j-1)*4+3)
                amolp2(i)=amolp2(i)+amo2(i,(j-1)*4+4)
                bmols(i)=bmols(i)+bmo2(i,(j-1)*4+1)
                bmolp1(i)=bmolp1(i)+bmo2(i,(j-1)*4+2)
                bmolp1(i)=bmolp1(i)+bmo2(i,(j-1)*4+3)
                bmolp2(i)=bmolp2(i)+bmo2(i,(j-1)*4+4)
            else
                write(*,*) 'Error !!'
                stop
            endif
        endif
    endif
end do
end do

nc=int(nc/nm)
nl=int(nl/nm)
nh=int(nh/nm)

if (nh.eq.0) nh=1
do i=1,nm
    abmocs(i)=amocs(i)+bmocs(i)
    abmocp(i)=amocp(i)+bmocp(i)
    abmols(i)=amols(i)+bmols(i)
    abmolp1(i)=amolp1(i)+bmolp1(i)
    abmolp2(i)=amolp2(i)+bmolp2(i)
end do

c    Sum check

do i=1,nm
    amocssum=amocssum+amocs(i)
    amocpsum=amocpsum+amocp(i)
    amolssum=amolssum+amols(i)
    amolp1sum=amolp1sum+amolp1(i)
    amolp2sum=amolp2sum+amolp2(i)
    bmocssum=bmocssum+bmocs(i)
    bmocpsum=bmocpsum+bmocp(i)
    bmolssum=bmolssum+bmols(i)
    bmolp1sum=bmolp1sum+bmolp1(i)
    bmolp2sum=bmolp2sum+bmolp2(i)
    abmolssum=abmolssum+abmols(i)
end do

```

```

write(*,*) 'Sum C 2s2px2py = ',amocssum,' Sum C 2pz = ',amocpsum
write(*,*) 'Sum Li 2s = ',amolssum,' Sum Li 2px2py = ',amolp1sum
write(*,*) 'Sum Li 2pz = ',amolp2sum

write(*,*) 'Sum C 2s2px2py = ',bmocssum,' Sum C 2pz = ',bmocpsum
write(*,*) 'Sum Li 2s = ',bmolssum,' Sum Li 2px2py = ',bmolp1sum
write(*,*) 'Sum Li 2pz = ',bmolp2sum

write(*,*) 'Sum Li 2s = ',abmolssum

c 以下 d95.f を参考

dx=(abs(bei(1)-bei(nm))+10.0)/float(n2-1)
de=dx
write(*,*) 'de = ',de
de2=de*de
dd=3.0*de

do i=1,n2
  xc(i)=float(int(bei(1))-5.0)+dx*float(i-1)
  ycs(i)= 0.0
  ycp(i)= 0.0
  yls(i)= 0.0
  ylp1(i)=0.0
  ylp2(i)=0.0
end do

do i=1,nm
do j=1,n2
  if(abs(bei(i)-xc(j)).lt.dd) then
    ycs(j)=ycs(j)+exp(-(bei(i)-xc(j))**2/de2)*abmocs(i)
    ycp(j)=ycp(j)+exp(-(bei(i)-xc(j))**2/de2)*abmocp(i)
    yls(j)=yls(j)+exp(-(bei(i)-xc(j))**2/de2)*abmols(i)
    ylp1(j)=ylp1(j)+exp(-(bei(i)-xc(j))**2/de2)*abmolp1(i)
    ylp2(j)=ylp2(j)+exp(-(bei(i)-xc(j))**2/de2)*abmolp2(i)
  endif
end do
end do

c  sc: Scaling Factor

scc=1.0/(float(nc)*de*sqrt(3.1415926535))
scl=1.0/(float(nl)*de*sqrt(3.1415926535))

write(*,*) 'scaling factor = ',scc,scl

do i=1,n2
  ycs(i)=ycs(i)*scc
  ycp(i)=ycp(i)*scc
  yls(i)=yls(i)*scl
  ylp1(i)=ylp1(i)*scl
  ylp2(i)=ylp2(i)*scl
  sumycs=sumycs+ycs(i)
  sumycp=sumycp+ycp(i)
  sumyls=sumyls+yls(i)
  sumylp1=sumylp1+ylp1(i)
  sumylp2=sumylp2+ylp2(i)

```

```
end do

sumycs=sumycs*dx
sumycp=sumycp*dx
sumyls=sumyls*dx
sumy1p1=sumy1p1*dx
sumy1p2=sumy1p2*dx
write(*,*) 'Sum ycs= ',sumycs,' Sum ycp= ',sumycp
write(*,*) 'Sum yls= ',sumyls,' Sum y1p1= ',sumy1p1
write(*,*) 'Sum y1p2= ',sumy1p2

j=index(jobname,' ')-1
open(61,file=jobname(:j)//'-c-s-b.dat')
do i=1,n2
    write(61,1000) xc(i),y1cs(i)
end do
close(61)

open(62,file=jobname(:j)//'-c-p-b.dat')
do i=1,n2
    write(62,1000) xc(i),y1cp(i)
end do
close(62)

open(63,file=jobname(:j)//'-l-s-b.dat')
do i=1,n2
    write(63,1000) xc(i),yls(i)
end do
close(63)

open(64,file=jobname(:j)//'-l-p1-b.dat')
do i=1,n2
    write(64,1000) xc(i),y1p1(i)
end do
close(64)

open(65,file=jobname(:j)//'-l-p2-b.dat')
do i=1,n2
    write(65,1000) xc(i),y1p2(i)
end do
close(65)

1000 format(f10.5,f13.8)
1010 format(f10.5,a)
stop
end
```

## 付録 D

### 著者の学外における発表実績

- 学会発表

- $\text{Li}_x\text{C}_{60}$  の電子状態

- M.Nakadaira, R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus

- 第 9 回フラーレン総合シンポジウム

- グラファイト微結晶における Li イオンの過剰吸着の機構

- M.Nakadaira, R.Saito, T.Kimura, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus

- 1996 年物理学会秋の分科会

- グラファイト・ナノクラスターの Li の過剰吸着

- M.Nakadaira, R.Saito, T.Kimura, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus

- 第 12 回フラーレン総合シンポジウム

- グラファイトクラスターのラマン強度

- M.Nakadaira, R.Saito, T.Kimura, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus

- 1997 年物理学会年会

- 論文発表

- **Excess Li Ions in a Small Graphite Cluster**

- M.Nakadaira, R.Saito, T.Kimura, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus

- J.Mater.Res.*, in press, May 1997.