

(北海道大学院・歯¹, 北海道大学院・工²) ○阿部 薫明¹, 亘理 文夫¹, 田地川 浩人²

【序論】

カーボン材料と水分子の相互作用は、リチウム2次電池、燃料電池、原子顕微鏡、およびセンサー工学で重要な役割を演じる。特に、機能性カーボンナノチューブと水分子との相互作用は、ナノスケールのバイオセンサーとして、今後の発展が見込まれる重要な相互作用であり、いくつかの研究が行われている。しかしながら、カーボンと水分子との相互作用、特に、蒸発などの動的な相互作用についての情報は、ほとんどない。

本研究では、密度汎関数法およびダイレクト分子動力学 (MD) 法を用いて、グラフェンと水分子との相互作用を理論的に研究した。

【計算方法】

ベンゼン環が、 $n=1, 7, 19, 37$ および 61 個からなるグラフェンをモデルとした。エッジ部分の炭素は、水素原子で閉じた。例として、B3LYP/LANL2DZ レベルで、 $n=7, 19$, および 37 のグラフェンの最適化構造を図1に示す。水分子の蒸発ダイナミクスは、ダイレクト分子動力学 (MD) 法[1,2]で計算した。シミュレーションの温度として、100-1000K とした。

【結果と考察】

A. グラフェン-水 1 : 1 錯体の構造

グラフェンのエッジ部分に水 1 分子を種々の配置で置き、初期構造 (12 コンフォメーション配置) を発生させた。その後、構造最適化を行った。その結果、グラフェンエッジと結合する水分子には、2 種類の構造があることが分かった。その構造を、図2に示した。1 つは、エッジの C-H 結合に結合するサイト (C-H サイトとする)、もう一つは、2 つの C-H サイトから作られる湾領域 (ここでは、Bay サイトとする) の 2 つの結合サイトが存在することが明らかになった。

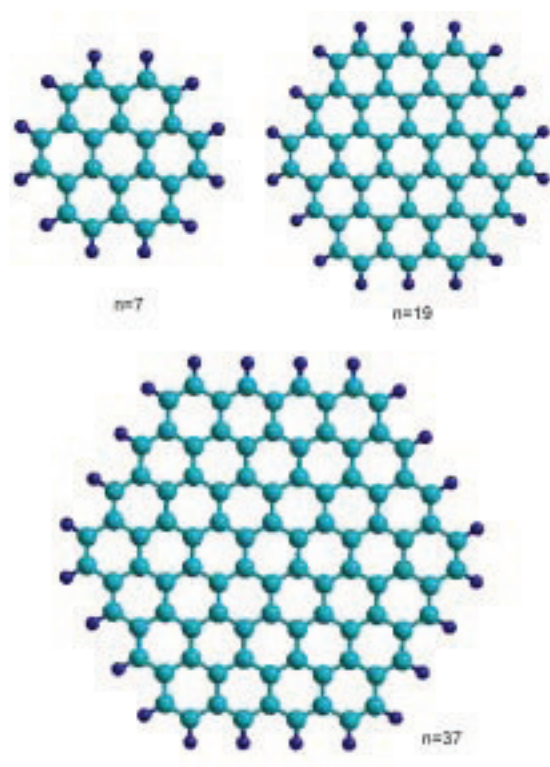


Figure 1. Optimized structures of graphenes with sizes $n=7, 19$ and 37 , calculated at the B3LYP/LANL2DZ level of theory.

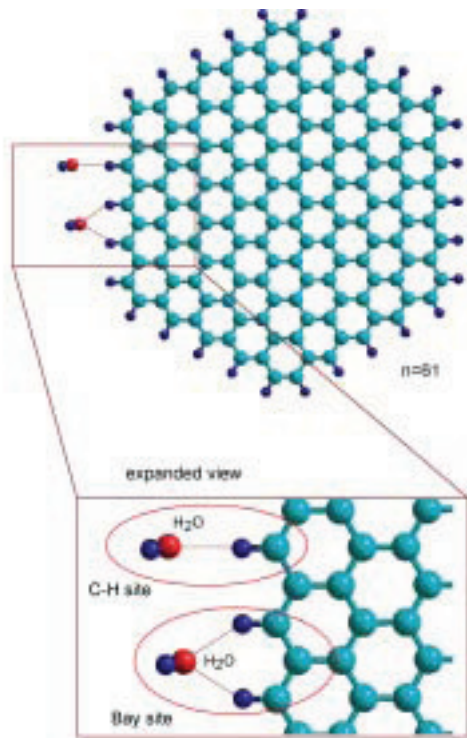


Figure 2. Binding sites of water molecule to edge region of graphene.

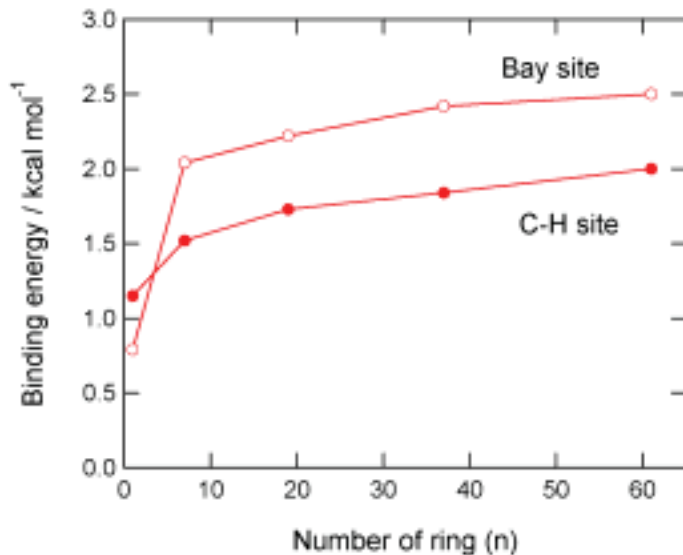


Figure 3. Binding energies of H₂O to several sized-graphenes plotted as a function of graphene size (n).

B. グラフェンシートへの水分子の結合エネルギー

ベンゼン環数 (n) の関数でプロットした2つのサイトへの水分子の結合エネルギーを図3に示す。n=1では、水分子はC-Hサイトへの結合エネルギーが大きいですが、環数が増加すると、ベイサイトへの結合エネルギーが大きくなる。しかしながら、結合エネルギーの絶対値は、両者で違いは、小さい。たとえば、n=61における結合エネルギーは、2.0 kcal/mol(C-H サイト)および2.5 kcal/mol (ベイサイト)であり、その差は僅か、0.5 kcal/molである。

C. グラフェンから水分子の蒸発ダイナミクス

水分子の蒸発ダイナミクスをダイレクトMD法で計算した。シミュレーションの温度として、100-1000Kとした。両サイトに吸着した水分子は、300Kで蒸発した。講演では、蒸発ダイナミクスの詳細について、議論する。

References

- [1] H. Tachikawa and S. Abe:
J. Chem. Phys., 126 (2007) 194310.
- [2] H. Tachikawa and H. Kawabata:
J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 7315.