

グラフェンへの酸素分子の吸着に関する理論的研究

(阪大院・理) ○木下 啓二, 齋藤 徹, 北河 康隆, 川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【背景】

グラフェンは sp^2 炭素の六員環が二次元に連なった単原子層である。グラフェンが酸素等の気体分子の存在下で特性が変化する可能性が実験で報告されている[1]。また理論計算面からの気体吸着の研究も数多く報告されており、様々なモデルが採用されている。我々も関連研究として、エチレンの C=C 結合への酸素分子の付加によりジオキセタン構造を形成するという、BS 解を考慮した詳細な計算などを報告している[2]。

【目的】

気体分子がグラフェンにどのように作用するかは様々なグループにより提案されており、大変興味深い現象である。本研究ではいろいろな可能性のうちで、特に分子面への吸着によると仮定して、その可否を含めた詳細を探ることを目的とした。具体的には電子状態がどのように変化するかを、電子相関を様々な方法で考慮する量子化学的各種計算手法により解析した。そのために構成単位である C_6 構造を模したベンゼン及び芳香環から成る化合物に関して相互作用を調べた。最終的には普通のグラフェン、つまり炭素原子のみからなるモデルに到達すべきであるが、出発点として炭化水素分子は重要であると考えられる。簡単なモデルでの高精度計算は実際のグラフェンでの計算に発展させる上で非常に有用である。

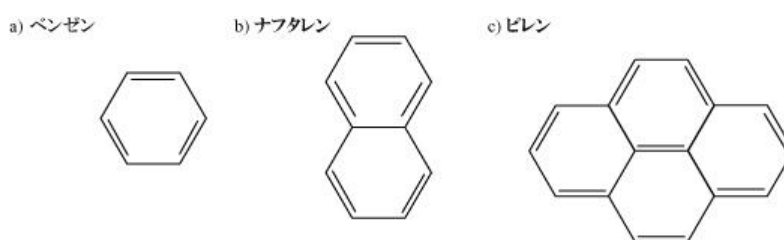


Fig 1. 計算に用いたモデル分子

【計算】

Fig.1 に用いた 3 つのモデル分子を示した。ベンゼンは最小単位であり、 O_2 の接近部位としては中心と C=C 上、また接近方向としては、平行と垂直がある。参考文献[1]の結果を踏まえて、特にジオキセタン構造(四員環)が重要であると考えた。しかしベンゼンへの吸着は水素原子が結合している炭素原子への吸着であり、グラフェンの場合と大きく異なる可能性がある。そこで次に簡単なモデルとしてナフタレンを、さらに良いモデルとしてピレンを採用した。これによりグラフェンでの結果に近い結果を得られると期待した。しかしピレンは本質的にはシングレットビラジカルであり、より丁寧な計算が求められる。プログラムには gaussian 03 と GAMESS を、手法には閉殻・開殻の HF、DFT、post-HF(MP2 など)を、基底関数には 6-31G**を用いた。なお、それぞれの手法に関しては炭素原子と酸素原子の距離 R の各領域により、その振る舞いが大きく異なるため特に注意を払って計算した。さらに $R=\infty$ 、つまり解離状態でのエネルギーは吸着エネルギーを算出する時の参照点となるが、HF 法では本質的に問題があるので CASSCF 法も実行した。

【結果】

ベンゼンに関して、酸素原子-炭素原子の距離を固定して構造最適化を行った(Fig 2)。その結果吸着状態における局所安定点の存在が確認された。これは炭化水素側の sp^2 が sp^3 になり、構造が変化したことによる安定化であると考えられる。ただし解離状態よりは不安定であった。さらにベンゼン、ナフタレン、ピレンについて系全体を構造最適化した(Fig .3)。これらについても局所安定点となる吸着構造を得たが、解離状態に比べて不安定であった。

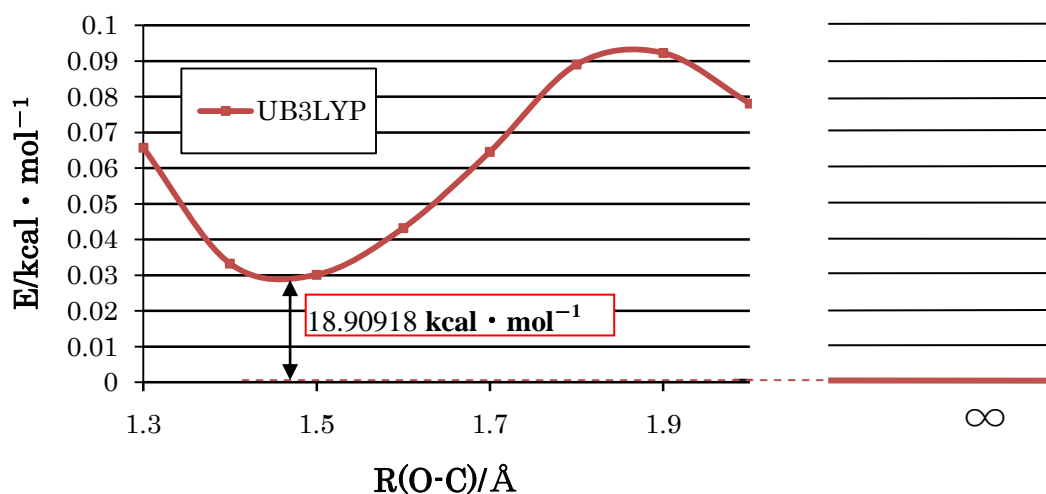


Fig 2.O-C 距離のみを固定した構造最適化後のエネルギー

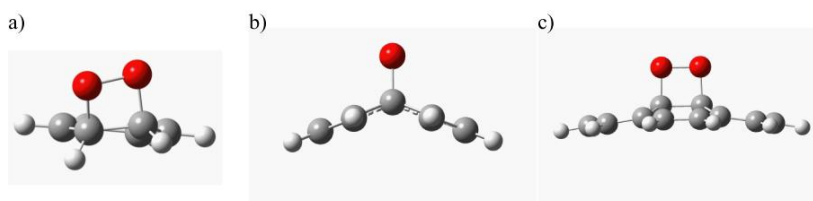


Fig 3.構造最適化後の構造

【考察】

今回の計算は、炭化水素分子をモデルとして扱って結論を得た。実際のグラフェンの挙動を再現するため次のステップとして、周期境界条件を置いた計算を進めている。平面波を用いたプログラム VASP 等を用いた先行研究が多くあるが、我々はプログラム CRYSTAL を用いる。LCAO 基底関数を用いるため今回の gaussian 等を使用した計算の延長にあり、先行研究との相違を解析している。

【参考文献】

- [1]T.Enoki,K.Takai,Solid State Commun. 149 (2009) 1144
- [2]T.Saito et al. Chem. Phys. Lett. 483 (2009) 168