

阿部 薫明¹, 名古屋 義則², 巨理 文夫¹, 田地川 浩人²(北海道大学院・歯¹, 北海道大学院・工²)

【序論】

カーボン材料と水分子の相互作用は、リチウム二次電池、燃料電池、原子間力顕微鏡、センサー工学など様々な分野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、14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。PW91PW91/6-31G(d)レベルでのグラフェンの最適化構造を図1に示す。バンドギャップと励起エネルギーはTD-DFT法(B3LYP/6-31G(d)レベル)で計算した。

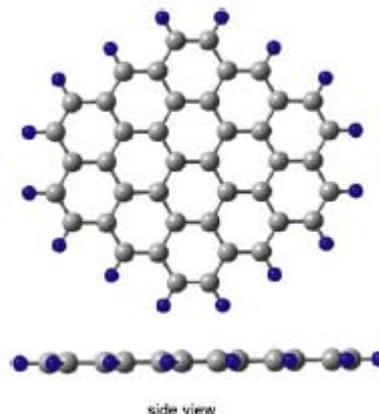


Figure 1. Optimized structures of graphene with sizes $n=14$ calculated at the PW91PW91/6-31G(d) level of theory.

【結果と考察】

A. グラフェン - 水 1 : 1 錯体の構造

グラフェン表面に水1分子を種々の配置で置き、初期構造(10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、グラフェン表面と結合する水分子には、3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。A・Bは水分子の双極子がグラフェン表面に配向した構造、もう一つは、水分子のプロトンがグラフェン表面に配向した構造である。水-グラフェンの結合エネルギーは各々、2.9、2.7、1.8 kcal/molと計算された。以後、本研究ではA-typeを水-グラフェン 1 : 1の構造として採用した。

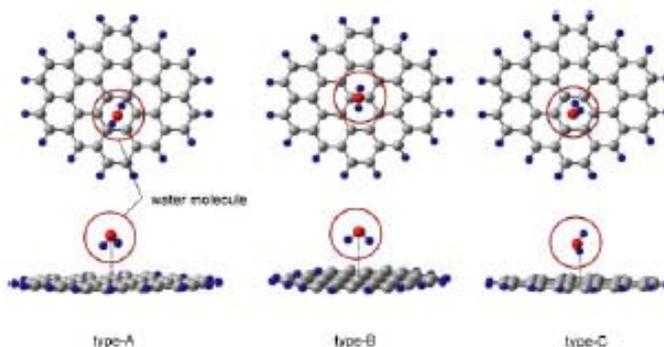


Figure 2. Optimized structures of graphene-water 1:1 complex calculated at the PW91PW91/6-31G(d) level.

B. グラフェン - (H₂O)_n 錯体(n=1-4)の構造

グラフェン - 水 錯体 (n=1-4) の最適化構造を図3に示す。n=1 では、水分子はグラフェン表面に対し垂直方向に配向している。n=2 では、水ダイマーが n=3 では、環状の水トライマーが形成され、グラフェン表面へと配向した2つの水素原子により相互作用している。n=4 でも環状の水テトラマーが形成、グラフェン表面へと配向した3つの水素原子により相互作用している。このことから、n=3 以上では、安定な環状クラスターがまず形成され、そのクラスターがグラフェンと相互作用している事が予想される。

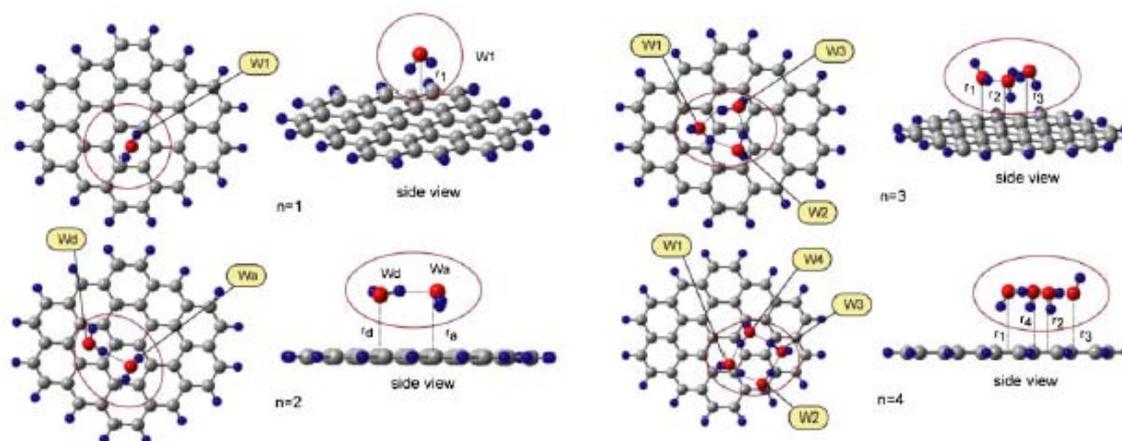


Figure 3. Optimized structures of graphene- water systems calculated at the PW91PW91/6-31G(d) level.

C. グラフェンシートへの水分子の結合エネルギー

水分子の水和によるバンドギャップの変化を TD-DFT 法で計算した。図3に示したように、水和した水分子の数 n の増加に伴い、僅かにレッドシフトを示した。当日は n=5 以降についても議論する予定である。

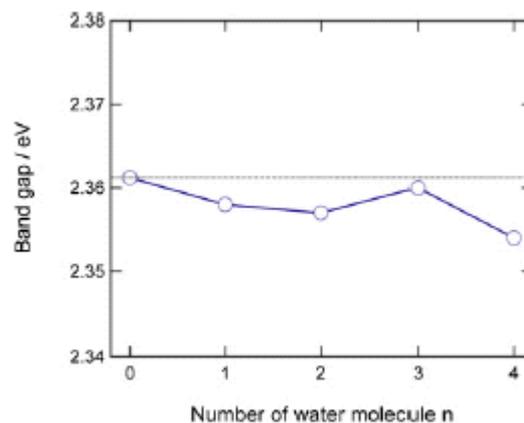


Figure 4. Band gaps of graphene-H₂O interaction system (n=0-4) plotted as a function of solvation number (n). The values were calculated at the TD-DFT (B3LYP/6-31G(d)) level.

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.
- [3] S. Abe, Y. Nagoya, F. Watari and H. Tachikawa: (2007) 194310. Jpn. J. Appl. Phys., 49, (2010) 06GJ131.