

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 炭素原子から成る 6 員環が縮合した単原子層状物質である。1947 年に Wallace が理論的に予言した[1]のを発端に、その発見に向けて実験面での研究が続けられてきた。一方、理論面では Dirac cone やそれに起因する高い電子移動度を持つことが予言されるなど、これまでの物質には無い電子物性・化学的性質の研究が進められた。そして、2004 年に Geim、Novoselov らがスコッチテープを使う方法で実際にグラフェンを作成すると[2]、特異な電子物性を利用した新規電子デバイスへの応用に向けた研究が始まった。

単原子層状物質においては表面の電子状態が全体の物性に大きく関与する。さらにシートのサイズがナノメートルオーダーになると端の形状や置換基も重要になる。そのためグラフェンデバイスにおいて、表面や端を化学的に修飾することでデバイス特性の制御が可能であると見込まれる。特に分子吸着においては可逆的な電子状態の変化が期待されている。

【計算】

グラフェンへの吸着現象、特に酸素分子の吸着に関して吸着構造とその電子状態を量子化学計算により予測することを目的とする。理論計算で吸着現象を取り扱うために様々なモデルを考え、主なものを Fig. 1 に示した。(a)表面への吸着、(b)エッジへの吸着、(c)様々な格子欠陥への吸着である。

まず、(a)の分子面への吸着を仮定して、その可否を含めて調べた。具体的には電子状態がどのように変化するかを、分子軌道法の各種計算手法により解析した。実際の実験で扱うグラフェンはエッジに種々の官能基があると考えられるが、エッジ状態を観測する際は水素終端する。などでは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いくつかの化合物をモデルとして用いた。この結果、三重項酸素はエネルギー的に安定な吸着構造は存在しなかったが、一重項酸素においては準安定な構造が存在した。ベンゼンから系を拡張した際にも同様の傾向が現れたため、グラフェンについても同様の結果が期待される[3]。

次に、(b)のエッジへの吸着について調べた。これに関しても水素がついている場合についての吸着の可能性を調べた。

さらに(c)の格子欠陥のうち、 $C=C$ 結合が 90° 回転して生じる Stone-Wales 欠陥について、欠陥の安定性および酸素の吸着特性を調べた。C 原子の欠陥や N、B などへの置換に関しては割愛した。以上の(a)-(c)から寄与が大きい吸着構造を見積もる。

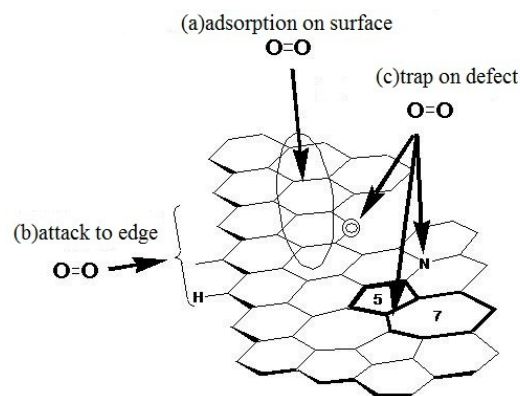


Fig.1. グラフェンへの酸素の吸着モデル

【結果】

(a)に関しては、我々は表面への吸着(モデルとして pyrene- $^1\text{O}_2$ を用いた)が 50.13kcal/mol の吸熱的な吸着であることを述べている[3]。次に(b)に関してグラフェンのエッジの形状の主なものであるジグザグ端とアームチェア端への吸着を取り上げた。naphthalene、phenanthrene をそれぞれジグザグ端とアームチェア端のモデルとして用いた。これらに一重項酸素分子が吸着した際の最適化構造と計算結果(UB3LYP/6-31G**)を Fig. 3 および Table 1 に示した。どの構造も UB3LYP ではエネルギー的には準安定な吸着状態を持つが、アームチェア端の凸部分に吸着するものについては非常に小さなエネルギーで吸着可能であることが示唆される。さらに、AP 補正を行うことで発熱的(-9.93kcal/mol)に化学吸着する可能性も示された。したがって Fig. 2. (2)の構造が、エッジの影響が大きなナノメートルサイズのグラフェンにおいては重要になると考えられる。

Table 1. 吸着エネルギーと電荷密度

structure	(1)	(2)	(3)
ΔE_{ads} (kcal/mol)	44.82	0.52	32.15
$\langle S^2 \rangle$	1.0252	0	0
charge			
C1	0.127	0.081	0.124
C2	0.127	0.081	0.120
O1	-0.298	-0.292	-0.320
O2	-0.298	-0.292	-0.295
ΔE_{ads} (kcal/mol)	49.21	-9.93*	21.7*

*無限遠での一重項酸素分子についてのみ AP 補正を行った

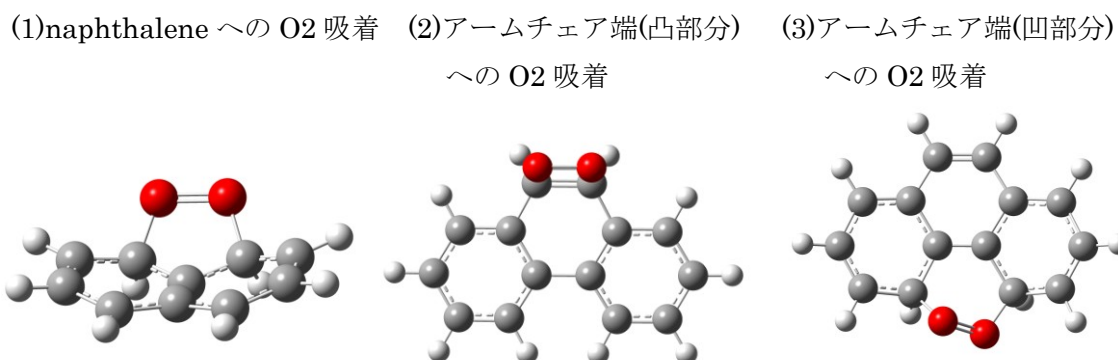


Fig. 2. 吸着構造

- [1] P. W. Wallace, Physical Review **71** (1947) 622
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science **306** (2004) 666
- [3] K. Kinoshita, A. Ito, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, K. Yamaguchi, M. Okumura, Polyhedron, in press