

2B14

セントロイド分子動力学法に基づくグラフェンの水素付加過程シミュレーション
(横浜市大生命ナノ¹、名大院²) 川島雪生¹、イレ・ステファン²、立川仁典¹

Centroid Molecular Dynamics Simulation of Graphene Hydrogenation Process
(Yokohama City Univ.¹, Nagoya Univ.²) Yukio Kawashima¹, Stephan Irle², Masanori Tachikawa³

【序】半導体であるグラフェンを部分的に水素付加した分子は特異な電子的・磁氣的性質を持ち、最近では基礎科学のみならず、応用面からも注目を集めている[1]。それらの性質を決定するのはグラフェンにおける水素の多様な被覆様式であり、グラフェンに水素を付加させる際に何パーセントの炭素原子を水素が被覆するか（被覆率）は重要な役割を果たす。グラフェンの水素付加の実験より、水素原子はグラフェン炭素の25%を被覆するのに対して、重水素原子は35%被覆し、水素付加過程において同位体効果がみられることが明らかになっている[2]。この同位体効果の起源を明らかにする目的で水素付加過程の非平衡 *ab initio* 分子動力学シミュレーションによる研究が行われた。その結果、重水素の被覆率は水素よりも高いという定性的な傾向については再現できたものの、特に重水素の被覆率は実験値よりも低くなり、定量的な計算結果を得ることが出来なかった[3]。その理由として、グラフェンの水素付加過程の正確な記述には水素原子核の量子揺らぎの考慮が必要であることが挙げられる。

我々のグループは、これまでに *ab initio* 経路積分分子動力学法を用いて水素原子の核の量子揺らぎと温度効果を考慮した平衡分子シミュレーションによる研究を行って来た[4]。しかし、本研究で取り扱うグラフェンの水素付加過程は非平衡プロセスであり、経路積分分子動力学法は適用できない。そこで、本研究では非平衡過程を取り扱うことが可能であるセントロイド分子動力学法[5]に基づいたグラフェンの水素付加過程のシミュレーションを実行し、得られた計算結果を基に、グラフェンの水素付加過程における同位体効果や核の量子揺らぎの効果について精査する。

【計算方法】本研究では二種類のシミュレーションを実行する（図1）。一つは、グラフェンシートに向けてその面に対して垂直方向から水素原子を一つだけ打ち込むシミュレーションを複数流すものである。もう一つは、同じグラフェンシートに向けてその面に対して垂直方向から複数の水素原子を一つずつ水素の初期配置を変えながら打ち込むシミュレーションである。前者(以降、シミュレーション I)では、水素が付加していないグラフェンに対する水素付加過程を知る

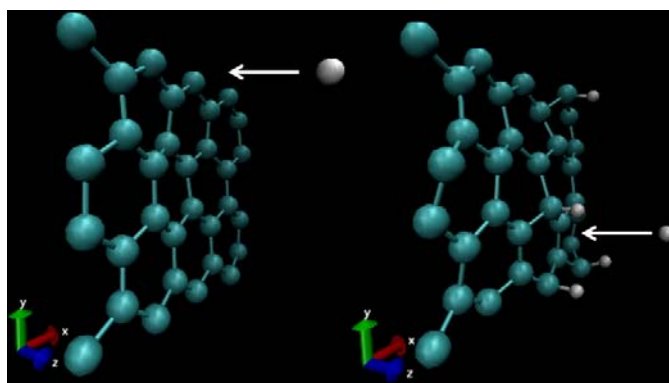


図1 シミュレーション I (左) と
シミュレーション II (右)

ことが出来、また複数のシミュレーションの平均を取ることによって水素の被覆率を見積もるこ

とが出来る。後者（以降、シミュレーション II）では、水素が既に付加されているグラフェンに対する水素付加過程を知ることが出来、また被覆様式に関する知見を得ることが出来る。さらに、最終的に得られたスナップショットより水素の被覆率が得られる。

I のシミュレーションについては、打ち込む水素原子の初期運動エネルギーが 0.1 eV から 100 eV の間の 17 の値について打ち込む水素の初期配置をグラフェン面に対して平行に変えながらそれぞれ水素を一回だけ打ち込む 200 本のシミュレーションを実行する。また、水素原子の他に重水素原子と三重水素原子についても同様のシミュレーションを実行する。II のシミュレーションについては水素原子の初期運動エネルギーが 0.4 eV 程度となるように初期速度と初期配置を変えながら、0.5 ps 毎に水素を 500 回打ち込むシミュレーションを 10 本実行する。I と同様、重水素原子と三重水素原子についても同様のシミュレーションを実行する。

これらのシミュレーションでは 0.1 fs の時間刻みで、16 個のビーズ、adiabaticity パラメータを 0.1 に設定した。電子状態については、高精度な *ab initio* 分子軌道法に基づく計算結果を再現するパラメータを用いた self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB)法にて求めている。本研究では、36 個と 160 個の炭素原子をユニットセルとして周期境界条件を課した系をグラフェン(グラファイト(0001)面)のモデルとして用いている。

【結果】現在のところ、水素原子を打ち込んだ系については現在のところ 20~30 % の被覆率を得ており、実験値の 25 % を概ね再現している。I のシミュレーションについては残りの 70~80 % の打ち込んだ水素原子はグラフェンの炭素原子に付加せず、グラフェンに跳ね返され、反射する。それに対して II のシミュレーションでは、やはり大半の水素原子はほとんど I と同様に跳ね返されるものの、まれに既に付加している水素原子を引き抜くプロセスも見られた。図 2 で示すように、まず打ち込まれた水素が既に付加されている水素に近づいて行き(1)、H と結合し(2)、そして、H₂ 分子となり、グラフェンから解離した(3)。

二つのシミュレーションのその他の水素付加過程や付加過程の同位体効果、II のシミュレーションから得られる被覆様式などについては当日報告する。

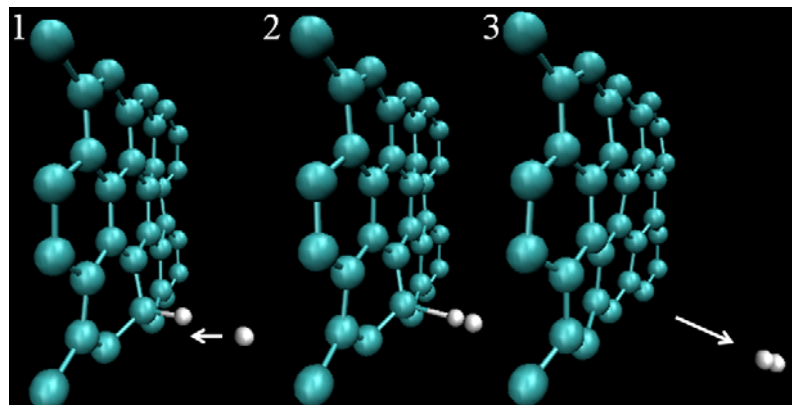


図 2 水素付加したグラフェンにおける H₂ 解離プロセス

- [1] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science*, 323, 610 (2009).
- [2] T. Zecho, A. Guttler, X. Sha, B. Jaelson, J. Kupperts, *J. Chem. Phys.*, 117, 8486 (2002).
- [3] D. Haberer, C. E. Giusca, Y. Wang, H. Sachdev, A. V. Federov, M. Farjam, S. A. Jafari, D. V. Vyalikh, D. Usachov, X. Liu, U. Treske, M. Grobosch, O. Vilkov, V. K. Adamchuk, S. Irlle, S. R. P. Silva, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis, *Adv. Mater.* 23, 4497-4503 (2011).
- [4] K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 129, 144310 (2008).
- [5] J. Cao, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 100, 5093 (1994).