

2P057

グラフェン及び芳香族炭化水素への酸素分子の相互作用に関する理論研究

(阪大院理) 木下啓二、伊藤章、吉村翔平、川上貴資、北河康隆、山中秀介、奥村光隆

Theoretical studies on the interaction of oxygen molecule to graphene and aromatic hydrocarbons.

(Graduate School of Science, Osaka University) Keiji Kinoshita, Akira Ito, Shohei Yoshimura,

Takashi Kawakami, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】グラフェンは炭素原子から成る6員環が縮合した単原子層のシートであり、種々の特異な電子物性を発現することが期待される。化学修飾により電子物性を制御する試みとして、榎らはグラフェンをチャンネル材料として用いた電界効果トランジスタ(FET)を酸素ガスに曝露する実験を行い、分子状酸素が吸着脱離することを報告している[1]。実験で用いるグラフェンは様々な種類の格子欠陥やジグザグ端等の部分構造がラジカル性を持つと考えられている。本研究ではグラフェンへの酸素分子の吸着可能性を検討するため、部分構造のラジカル性に着目して量子化学計算を行った。閉殻構造の例としてピレンをモデルとして用いたところ、三重項酸素は吸着しないという計算結果を得た[2]。そこで、強いラジカル性をもつフェナレニルについて調べた。図1に示したようにフェナレニルのラジカル軌道である SOMO(半占軌道)と酸素分子の π^* 軌道が1位の炭素上で相互作用すると考え、吸着の可能性を探った。溶液中のフェナレニルは酸素との反応により1-フェナレノンを生じることが知られているが、本研究では真空中を仮定し、反応経路の探索を行った。

【計算結果】B3LYP、LC-BLYP、 ω B97XD等を用いてフェナレニルに酸素分子が吸着し、1-フェナレノンを生じするまでの反応経路探索を行った。その結果、3つの遷移状態(TS)を経る反応経路が見つかった。この反応のエネルギープロファイルを図2に示す。それぞれのTSでの活性化障壁はそれぞれ約15、3、40kcal/mol程度である。特にTS3のエネルギーが高いことから室温下ではTS3を超えて反応が起こりにくいと推定される。また安定構造としては、最も安定なPSと、それより弱い吸着状態であるIM1とIM2が得られた。以上から酸素分子は結合が切れることなくグラフェン上のラジカル性が大きな部分構造へ吸着する可能性が示された。



図1.左はフェナレニルの1位の炭素原子。右はフェナレニルの SOMO と酸素分子の π^* の相互作用。

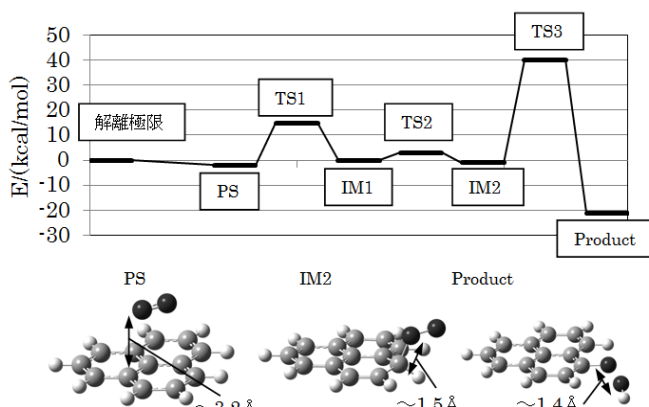


図2.UCL-BLYPでのフェナレニル-O₂の相互作用のエネルギープロファイル(PS:物理吸着、TS:遷移状態、IM:中間体)

次に、フェナレニル骨格を部分構造として持つようなグラフェンのモデルとして、図3に示す芳香族炭化水素($n=0\sim 5$)への酸素吸着の可能性を検討した。このような分子は一重項ビラジカルとなり、フェナレニルと同様の振る舞いが期待できる。また、実際の計算でも site1 に局在化した半占軌道を持つ。このことから site1 に対する酸素分子の吸着構造の有無をしらべ、その際の安定性を計算した (ω B97XD)。その結果を表1の E_{ads1} に示す。 $n=0$ では酸素分子を吸着した際のエネルギーは不安定となっているのに対して、 $n \geq 1$ では安定化している。これは、 $n=0$ では電子状態が開殻構造となるのに対して、 $n \geq 1$ では開殻一重項状態となることに関連していると考えられる。また、このような構造の分子では対称な部位にももう一つの吸着サイトを持つ(site2)。ここに2つ目の酸素分子を吸着させた際の吸着エネルギーが E_{ads2} である。これも $n=0$ では不安定化し、さらに $n \geq 1$ では E_{ads1} と比べて大きく安定化している。

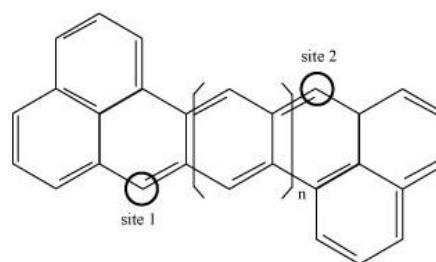


図 3.フェナレニル骨格を持つ芳香族炭化水素。(n=0~5)

【考察】以上の結果からフェナレニル、さらにフェナレニル骨格を持つ芳香族炭化水素のラジカル性を持つ部分構造への酸素分子吸着の可能性が示唆された。これは酸素分子の基底状態が三重項であり、ラジカル軌道との相互作用をしやすいためであると考えられる。さらに、複数のラジカルサイトを持つ分子では2つ目以降の吸着に関して相乗効果が期待できることも分かった。この結果はグラフェンが持つ欠陥構造やジグザグ端への酸素分子の吸着可能性を示すものである。またこの際、酸素分子の結合は切れることが無いため、榎らの実験で熱によって可逆的に脱着することとも対応する。当日は電子状態の詳細についても報告する。

表 1. 酸素分子のフェナレニル骨格を持つ芳香族炭化水素への吸着エネルギー。

E_{ads1} (kcal \cdot mol $^{-1}$)は site1 に酸素分子が吸着する際のエネルギー

$E_{\text{ads1}} = E_{\text{hydrocarbon-O}_2} - E_{\text{hydrocarbon}} - E_{\text{O}_2}$ を、 E_{ads2} (kcal \cdot mol $^{-1}$)はさらに site2 に酸素分子が吸着する際のエネルギー $E_{\text{ads2}} = E_{\text{hydrocarbon-2O}_2} - E_{\text{hydrocarbon}} - 2E_{\text{O}_2}$ を表わす。

| | n=0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------|------|-------|-------|--------|-------|-------|
| E_{ads1} | 8.20 | -0.78 | -3.35 | -3.93 | -3.74 | -3.41 |
| E_{ads2} | 9.11 | -5.76 | -9.64 | -10.06 | -8.95 | -6.96 |

[1]Y. Sato, K. Takai, T. Enoki, Nano Lett. **11**, 3468 (2011), [2]K. Kinoshita, T. Saito, A. Ito, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura, Polyhedron **30**, 3249 (2011)