

1P130

グラフェン/水界面の電子状態と濡れ性に関する理論解析

(九大稲盛セ)

○石元孝佳・古山通久

【序論】

熱エネルギーの輸送特性の向上を目指し、表面微細加工により濡れ性を制御する研究が盛んに行われている。近年グラフェン表面での水の濡れ性がナノスケールで変化するという実験結果が報告されたが[1]、このようなナノスケールで発現する界面特有の濡れ性は電子物性変化に由来するため、電子状態理論に立脚したアプローチが不可欠である。一方、ナノスケールの水液滴に着目すると、水の沸点・融点はバルク状態に比べて著しく低下することが報告されている[2]。つまりバルク水とは異なり、ナノスケールでの水の濡れ性には界面近傍での水の不均一な水素結合ネットワークが強く影響している。原子スケールでのグラフェンと水の界面での電子状態と相互作用構造やナノ液滴の水素結合構造などの理解が、電子状態による濡れ性制御という新たなナノ界面技術の実現を可能にする。そこで本研究では、グラフェンモデル構造と水の相互作用構造や電子状態変化について量子化学計算を用いて解析した。

【方法】

本研究では、グラフェンのモデル化合物として C_6H_6 、 $C_{24}H_{12}$ 、 $C_{54}H_{18}$ 、 $C_{96}H_{24}$ を取り上げ、これら多環芳香族化合物と水界面における相互作用の詳細を解析した。水同位体の影響を取り扱うためにプロトンの量子効果を顕に考慮した多成分分子軌道(MC_MO)法を GAMESS プログラムに実装し使用した。電子の基底関数には aug-cc-pVDZ および 6-31G**、プロトンの基底関数には[1s]GTF を用いて MP2 および DFT レベルでの MC_MO 計算を実行した。

【結果】

①ベンゼン-水相互作用に関する解析

はじめにベンゼンと水分子間の相互作用について解析した。計算には MP2/aug-cc-pVDZ を使用し、 H_2O に加え水の同位体である D_2O 、HDO 分子との相互作用についても計算した。図 1 にはベンゼン-水分子の最安定構造を示す。水分子は片方の水素がベンゼンの π 共役部分と相互作用した構造を取っていた。表 1 にはベンゼンと水分子間の相互作用エネルギーの他、ベンゼンの重心と最近接水素原子間距離(r (Å))および酸素間距離(R (Å))に関する構造パラメータを示す。相互作用エネルギーは D_2O よりも H_2O のほうが大きくなり、一般的な水素結合構造と同様な傾向を示した。しかしながらベンゼン-水分子間距離は D_2O の方が短くなったが、これは水分子のベンゼンに対する傾きが H_2O と D_2O では異なることが原因であることが考えられる。また、HDO 分子についてはベンゼンに対しての配位の仕方(HOD と DOH)で相互作用エネルギー、構造パラメータが大きく異なり HDO 分子の非対称な電子状態が吸着構造に大

大きく影響していることが分かった。

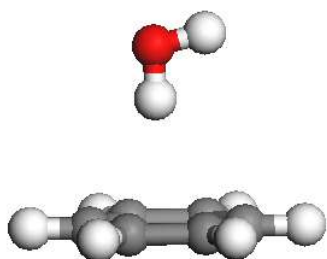


図1 ベンゼン-水相互作用の
最安定構造

表1 ベンゼン-水同位体の構造パラメータと
相互作用エネルギー

	r (Å)	R (Å)	E (kcal/mol)
H ₂ O	2.675	3.486	-3.09
D ₂ O	2.669	3.475	-3.04
HOD	2.678	3.478	-3.03
DOH	2.667	3.484	-3.10

②C₅₄H₁₈ 上での水クラスターの解析

次により大きいグラフェンモデル化合物に対して、水との相互作用エネルギーを解析した。効率的な電子状態計算を実行するために種々の汎関数を用いて C₂₄H₁₂、C₅₄H₁₈、C₉₆H₂₄ と水の相互作用エネルギーを評価したところ、広く用いられている B3LYP などは相互作用エネルギーを過小評価するものの、PW91 や PBE は MP2 や分散を考慮した B97D や M06 などと比較的近い値が得られることが分かった[3]。そこで本研究では PW91/6-31G**を用いて C₅₄H₁₈ と水クラスターの安定構造と相互作用エネルギーについて解析した。

図2には C₅₄H₁₈ と水5量体の相互作用構造を示す。ここで(a)はグラフェンに対して濡れ性のよいモデル、(b)は濡れ性の悪いモデルである。水4量体までは(a)のモデル構造が安定だったが、水5量体以降は(b)の濡れ性の悪いモデルがより安定な構造を取った。これら構造の違いには界面での相互作用の他水分子間の水素結合ネットワーク構造が大きく影響していると考えられる。より詳細な解析結果については当日報告する。

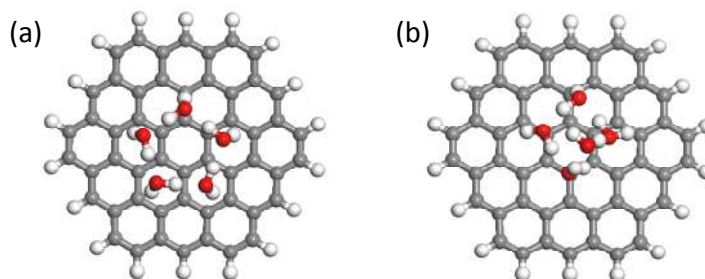


図2 C₅₄H₁₈ と(H₂O)₅の相互作用構造

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。また本研究の一部は科研費(25709012)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A. V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P. M. Ajayan, and N. A. Koratkar, *Nat. Mat.*, **11**, 217 (2012).
- [2] A. Endo, T. Yamamoto, Y. Inagi, K. Iwakabe, and T. Ohmori, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9034 (2008).
- [3] T. Ishimoto and M. Koyama, *J. Comp. Chem. Jpn.*, submitted.