

1P054

酸化グラフェンの構造安定性に関する密度汎関数法計算

(京工織大院) ○西村直人, 湯村尚史, 若杉隆

DFT calculations on energetically stable atomic configurations of graphene oxides

(Kyoto Institute of Tech.) ○Naoto Nishimura, Takashi Yumura, Takashi Wakasugi

【序】 酸化グラフェン (GO) は水酸基やエポキシ基などの官能基によって修飾されたグラフェンのことである。GO は半導体性を示し、その結果としてフォトルミネッセンス特性を示すことが知られている [1]。この機能の発現にはその官能基の修飾度合や修飾位置が重要になるものと考えられる。この表面構造は透過型電子顕微鏡観察 [2] により調べられているものの、詳細な原子配置に関しては未だ明らかになっていないのが現状である。そこで本研究では、GO 表面における官能基の原子配置を調べるためにエネルギー的に安定な GO 構造を密度汎関数法計算により求め、その構造においてどのような相互作用が官能基間に働くかを算出した。

【計算方法】 GO モデルの基礎となるグラフェン (G) モデルは、小さな HOMO-LUMO ギャップ (H-L gap) を有する必要がある。このグラフェンモデルを作製するため、 D_{6h} 対称を保った状態で含まれる原子数を増やし、それぞれの HOMO-LUMO ギャップを見積もった。その結果、 $C_{150}H_{30}$ において小さな HOMO-LUMO ギャップ (1.63 eV) を有することを確認した。そこで、この $C_{150}H_{30}$ の中心にエポキシ基または水酸基を修飾させることにより GO モデルを作成した。この時、以下の三種類の GO モデルを考えた。一つ目は修飾基がエポキシ基のみのももの ($G-O_n$)、二つ目は水酸基のみのももの ($G-(OH)_m$)、三つ目はエポキシ基及び水酸基を有するもの ($(OH)_m-G-O_n$) である。これらの GO モデルにおいて B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法計算により構造最適化を行った。基底関数として C, H, O 原子には 6-31G* を用いた。

【結果・考察】 密度汎関数計算の結果、十一個の $G-O_2$ 、六個の $G-(OH)_2$ 、十四個の $OH-G-O$ の異性体の最適化構造を得た。それぞれの構造において隣接する官能基が互いにどのように相互作用するかを調べるために $E_{total}((OH)_m-G-O_n) - \{nE_{total}(G-O) + mE_{total}(G-OH) - E_{total}(G)\}$ を計算した ($E_{interact}$) [3]。ここで $(n, m) = (1, 1), (2, 0), (0, 2)$ である。 $E_{interact}$ 値を二つの官能基間の間隔の関数として Fig. 1 にプロットした。 $E_{interact} = 0$ の場合、二つの官能基の間に相互

作用が働かないことを示している。一方、負の $E_{interact}$ 値は、二つの官能基間の引力的な相互作用を表しており、逆の場合は反発的な相互作用を表している。Fig. 1 より本研究で考えた配置の多くについて $E_{interact}$ が負の値を持つことがわかる。この結果は、二つの官能基間に引力的相互作用が働くことを示している。この $|E_{interact}|$ 値は、官能基間距離が短くなるにつれ顕著になり、特に二つの官能基間距離が 2~3 Å のとき、三種類の GO モデルは最も安定化していることがわかった (Fig. 1 の黒印)。これら最も安定化した GO 構造を Fig. 2

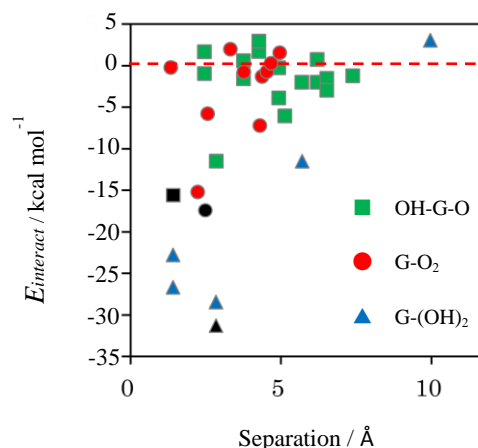


Fig. 1 $E_{interact}$ as a function of the separation between the attachments of GO models.

に示す。また、Fig. 1 より置換基に依存した相互作用の違いも見出された。つまり、二つの官能基間に働く相互作用は $\text{HO-G-O} < \text{G-O}_2 < \text{G-(OH)}_2$ の順に大きくなった。最も安定化した G-(OH)_2 の原子配置を決定する要因として、第一に水素結合を介した官能基間の直接的な相互作用が考えられる。この構造の場合、さらに化学修飾により表面に生じるスピン密度を介した間接的な官能基間相互作用も安定化には寄与している。実際、これら二つの要素による安定化が最大化されるパラ置換位置がエネルギー的に好まれることがわかった。一方、 G-O_2 では表面を介した間接的な官能基間相互作用、また OH-G-O では水素結合による直接的相互作用のみで安定することがわかった。以上の密度汎関数法計算に基づく結果は、GO の表面構造を理解するうえでの基礎になるものと考えられる。

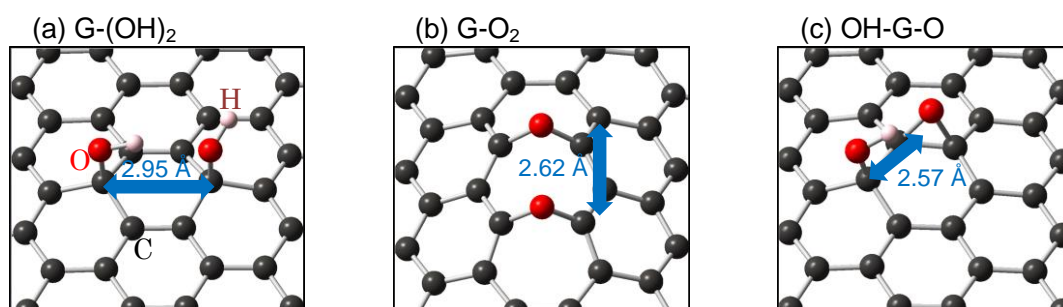


Fig. 2 The most stable structures for (a) G-(OH)_2 (b) G-O_2 (c) OH-G-O .

【参考文献】

- [1] Kozawa, D. et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 1754-1759.
- [2] Kris, E. et al., *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 4467-4472.
- [3] Yumura, T., Kertesz, M. *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 1028-1034.