

1P140

グラフェン/水界面の不均一水素結合構造に関する理論解析

(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。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電子状態計算を用いて解析した。

【方法】

本研究では、グラフェン-水界面構造として 2.5、3.5 nm 四方のグラフェン上に粒径約 1.2、2.4 nm の水のナノ液滴を配置したモデルを作成した。また比較のため、水分子の他、液体、固体のモデルとして $(\text{H}_2\text{O})_{33}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_8$ 、水のナノ液滴モデルとして粒径約 1.4、2.4 nm に相当する $(\text{H}_2\text{O})_{44}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_{182}$ を作成した。計算には密度汎関数理論に基づく VASP を使用し、交換相関汎関数には GGA-PBE を用い、カットオフエネルギーは 400 eV とした。

【結果】

①各モデルにおける水素結合構造

はじめに各モデルにおける水素結合構造の特徴を抽出するために、構造最適化後の各モデルにおける O-H および O...H 結合長を解析した。得られた結果を図 2 に示す。水 1 分子に比べ他のモデルでは水素結合形成により O-H 結合長は伸張した。氷とバルク水を模したモデルでは、バルク水のほうが O-H および O...H 結合長に大きなばらつきが見られた。なお本計算で得られた構造パラメータは実験で観測された氷と水の構造と比べてよい一致を示した[3,4]。

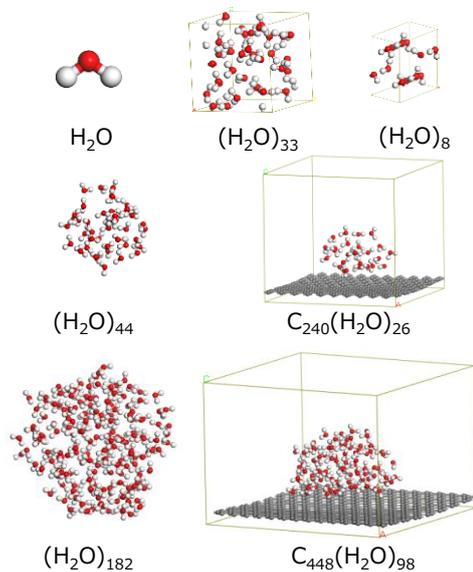


図 1 本研究で取り上げたモデル構造

またナノ液滴モデルではバルク水モデルに比べてO-HおよびO⋯H結合長の分布は大きくなった。この結果からナノ液滴モデルは、不均一な水素結合をより多く有していることが示唆された。

②C₄₄₈(H₂O)₉₈モデルの水素結合構造

続いてナノ液滴中の不均一水素結合についてC₄₄₈(H₂O)₉₈モデルを用いて解析した。98個の水分子を気液界面、液滴内部、水-グラフェン界面、水-グラフェン-気相(三相)界面

の4種類に分類し、O-H結合長と水分子の対称伸縮(ν_1)と逆対称伸縮(ν_3)振動数の分布をプロットした(図3)。ナノ液滴内部に比べて気液界面、三相界面に位置する水分子のO-H結合長分布が大きく、より不均一な水素結合構造を形成していることがわかる。また振動数はO-H結合長の分布が大きいほど振動数の分布も大きくなる傾向を示した。より詳細な解析結果については当日報告する。

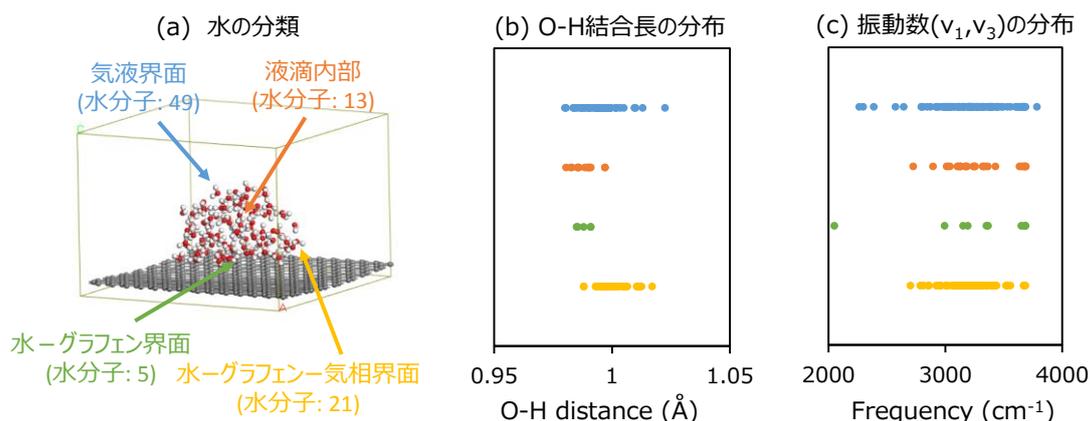


図3 C₄₄₈(H₂O)₉₈モデルにおける(a)水の分類と(b)O-H結合長および(c)振動数の分布

【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。本研究は科研費(25709012)の助成により行われた。また本研究は九州大学情報基盤研究開発センターの高性能演算サーバー(CX400)を用いて行われた。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] U. Bergmann, A. Di Cicco, P. Wernet, E. Principi, P. Glatzel, and A. Nilsson, *J. Chem. Phys.*, **127**, 174504 (2007).
- [4] V. R. Brill and A. Tuppe, *Acta Cryst.*, **23**, 343 (1967).

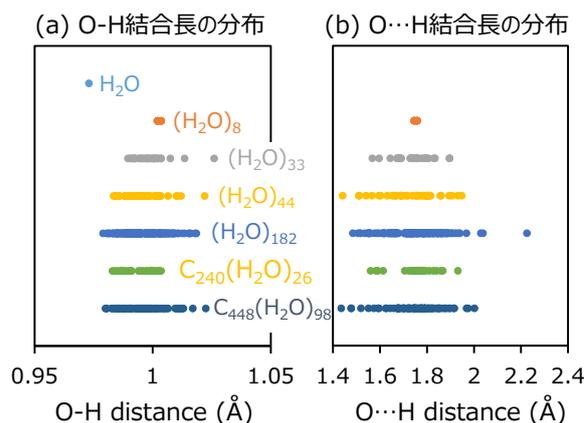


図2 各モデル構造における(a)O-H結合長および(b)O⋯H結合長の分布