

GRRM/SCC-DFTBによるグラフェン化学修飾構造の探索

高垣 龍¹, 佐々木 岳彦¹, 時子山 宏明², 山門 英雄³, 大野 公一⁴

(¹東大院新領域, ²HPCシステムズ株式会社, ³和歌山大学システム工, ⁴量子化学探索研究所)

<序> グラフェンは sp^2 炭素による単層シート構造を示し、高い電気移動度に代表されるユニークな物性のために多くの基礎研究並びに電子デバイスなどへの応用研究がおこなわれ、初めて単離に成功した Novoselov と Geim は 2010 年にノーベル物理学賞を受賞している [1, 2]。また、グラフェンに欠陥やドーパントを導入したり、その酸化体であるグラフェンオキサイド (GO) に関する研究も盛んにおこなわれている。我々も、GO に APTMS を固定化して、触媒としての応用を発表している [3]。このような化学修飾したグラフェンを用いた研究で物質設計・反応制御を進めていくためには、モデリングの出発点としての構造が重要である。たとえば、GO については、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基が混在した構造が提案されている。本研究では、GRRM に立脚した計算化学的手法によりグラフェンの化学修飾構造をサイズ依存性、酸化度依存性も含めて決定することを目的としている。なお、最近、GRRM 法を用いて、新規プリズム型炭素分子構造が発見されている [4-6]。

<方法> 本研究では、GRRM 法とタイトバインディング分子軌道法を組み合わせた GRRM/SCC-DFTB 法 [7] により、異性体構造の探索を高速に行うことで、グラフェンの化学修飾構造の検討を行った。必要に応じて Gaussian09 を用いた構造最適化も合わせて実施する。

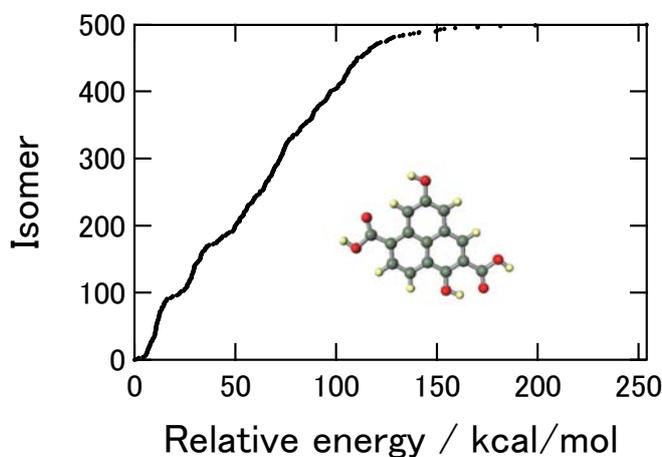


図1 C₁₅H₉O 異性体の相対エネルギー

<結果と考察> GOの試行モデルとして、フェナレンに、カルボキシル基を2個と水酸基を2個導入した分子 (C₁₅H₉O₆) の異性体構造の探索を行った結果を図1に示す。最安定構造からの相対エネルギーが横軸として表示されており、最安定異性体が内部に図示されている。今のところ、500個の異性体構造が見出されている。15kcal/molの範囲の87個の異性体のうち、80個は、位置異性体および置換基の回転異性体であるが、7個の炭酸エステル体 (カルボキシル基1個と水酸基1個を持つ) となった構造が見出されている。

更にエネルギーが上昇するに伴い、5員環を含む構造や、フラン環を含む構造が見出されている。炭素数を変えた結果、および酸化度を変えた結果も合わせて当日報告する。

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jian, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.G. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183.
- [3] V.B. Saptal, T. Sasaki, K. Harada, D. Nishio-Hamane, B.M. Bhanage, *ChemSusChem* 9 (2016) 644.
- [4] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* 44 (2015) 712.
- [5] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.* 633 (2015) 120.
- [6] K. Ohno, H. Tokoyama, H. Yamakado, *Chem. Phys. Lett.* 635 (2015) 180.
- [7] H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Lett.* 43 (2014) 702.