

# グラファンクラスタの光励起による水素放出

中央大学大学院 理工学研究科 物理学専攻 小寺裕介

## 1 はじめに

最近、Elias らによってグラフェンを水素化した物質、グラファンが合成された [?]. グラファンは大量の水素を含むことができ水素付加は可逆的に行えるため、水素貯蔵材料に応用できると期待されている。グラファンの脱水素化は熱処理 (240 のアルゴン気体中に24時間さらす) によって行える。温度がそれ以上高いと、得られるグラフェンシートに格子欠陥が発生してしまい付加可能な水素が減少するおそれがある。しかし脱水素化の方法として光を使うことができれば、より短時間で格子欠陥の心配もなく水素を取り出すことができると考えられる。

本研究では光励起によってグラファンクラスタから水素が放出される過程に注目し、その過程での電子の様子を第一原理計算によって調べることで水素放出の機構を明らかにすることを目標とする。方法としては量子化学計算ソフトウェア Gaussian09 を使用し、量子論的な観点で議論を進める。

## 2 グラファンとは

グラファンは炭素平面に対して上下に水素原子が付くという構造であり、その付き方によって3種類 (C型、B型、W型) の構造異性体があることがわかっている。グラファンはこれらの構造で周期的に無限の平面状に広がったものであるが、今回はナノスケールのクラスタとして取り扱うこととし、グラファンクラスタ  $C_{16}H_{26}$  と  $C_{48}H_{66}$  という2つの分子を考え、これらについて3種類の水素配置をもつ初期配置から構造最適化計算を行いどの構造が安定かを調べた。

## 3 計算方法

Gaussian09 は、分子の諸性質を計算するときに断熱近似を採用している。断熱近似を用いると、電子に対する方程式、

$$[K_e(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_i(\mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

及び、核に対する方程式

$$[K_n(\mathbf{R}) + \epsilon_i(\mathbf{R})] \phi_i(\mathbf{R}) = E_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{R}) \quad (2)$$

が得られる。(1) 式の固有値  $\epsilon_i(\mathbf{R})$  を  $i$  番目電子状態の断熱ポテンシャルと呼ぶ。そして断熱ポテンシャルが極小である原子核の配置を安定構造、または最適化構造という。

## 4 電子基底状態の安定構造

$C_{16}H_{26}$  と  $C_{48}H_{66}$  に対して3種類の安定構造計算 (基底関数系 HF/6-31g(d,p)) を行った結果、どちらの分子も C 型の構造が最もエネルギーが低いことがわかった (図??参照)。したがって物質の構造としては C 型が多数を占めていると考えられる。そこで C 型  $C_{16}H_{26}$  と C 型  $C_{48}H_{66}$  について励起状態の計算を行った。その結果、どちらも 13~14[eV] のエネルギーを与えると励起されやすく、励起状態は非常に密に

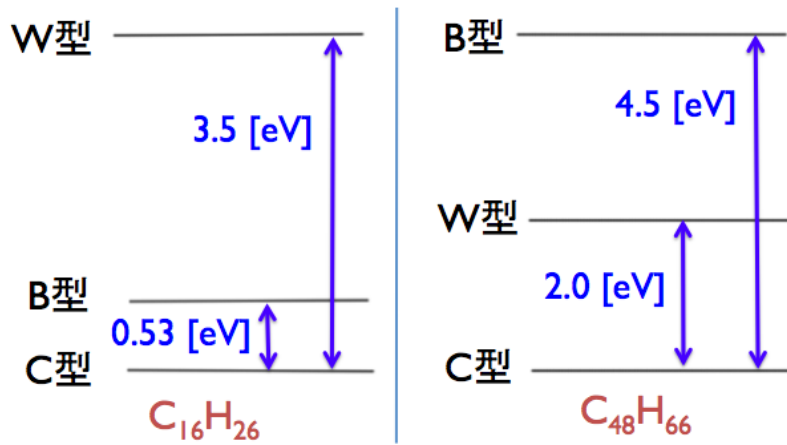


図 4.1  $C_{16}H_{26}$  と  $C_{48}H_{66}$  の 3 種類の安定構造でのエネルギーの比較。

詰まっていることがわかった。そして分子のサイズを大きくすると、第 1 励起状態への励起エネルギーが小さくなる傾向がみられた。

## 5 水素原子 1 個放出過程

光励起によってグラファンクラスタから水素原子 1 個がどのような機構で放出されていくのかを調べるために、C 型  $C_{16}H_{26}$  の水素原子 1 個を動かし断熱ポテンシャルを計算した。結果を図??に示す。図??では、水素原子が離れるとエネルギーが下がる準位が励起状態に見られ、この準位に落ちれば水素原子 1 個が放出されると考えられる。この過程での水素原子の電荷を調べた結果が図??である。図??を見ると、結合長 10[ ]で放出された水素原子は電子 0.5 個分、負に帯電していることがわかり、水素原子 1 個放出過程はあまり現実的ではないと考えられる。

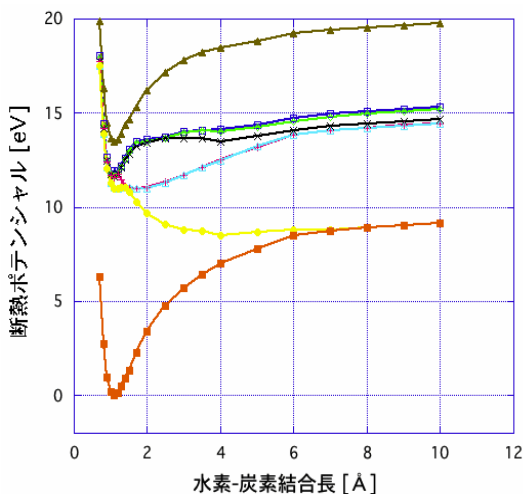


図 5.1 水素原子 1 個放出過程における C 型  $C_{16}H_{26}$  の断熱ポテンシャルの Z 方向依存性。

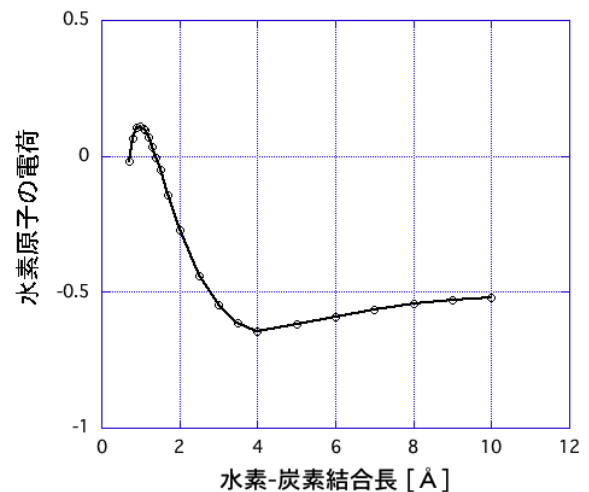


図 5.2 水素原子 1 個放出過程における水素原子の電荷の Z 方向依存性。

## 6 水素原子 2 個放出過程

次に水素原子が 2 個放出されるとどうなるかを調べた。2 通りの 2 個放出過程を仮定した。ひとつは炭素平面の同じ側の水素原子 2 個が同時に放出される過程 ( $\alpha$  過程) であり、もうひとつは水素原子 1 個が放出されたあと分子が再度光励起しさらにもう 1 個の水素原子が放出される過程 ( $\beta$  過程) である。C 型  $C_{16}H_{26}$  について上記の 2 通りの過程の断熱ポテンシャルを計算した。

$\alpha$  過程について計算した結果を図 6.1 に示す。図 6.1 を見ると、断熱ポテンシャルの様子が結合長 1.5 [Å] で変化しているのがわかる。そのときの分子構造を表した図が図 6.2 である。図 6.2 中の赤丸で囲った範囲を見比べると、水色で示した水素原子の結合している炭素がとなりの炭素に変わっているのがわかる。これは結合長が長くなったことにより、赤丸で囲った 2 つの炭素原子間で、結合する水素原子を交換したほうがエネルギーが低くなるためと考えられる。このような水素原子の移動が行われたことにより構造のゆがみがリセットされたため、結合長 1.5 [Å] 以降で断熱ポテンシャルの様子が変化したと考えられる。その後結合長 2.8 [Å] 付近で断熱ポテンシャルの下がりが見られるが、これは放出された 2 つの水素原子が互いに近づき水素分子を構成するためと考えられる。励起状態については、第 1 励起状態が水素原子が離れるとエネルギーが下がる準位になっているのがわかり、この準位に落ちることで水素原子 2 個が水素分子という形で炭素平面から離れていくと考えられる。

そして  $\alpha$  過程における水素原子の電荷の変化を図 6.2 に示す。図 6.2 を見ると、結合長 2.8 [Å] 付近で 2 つの水素原子の電荷がゼロになっている。これは先ほど述べた、水素分子を構成すると考えられる結合長 2.8 [Å] と一致している。その後結合長を 10 [Å] までのばしても 2 つの水素原子の電荷の値はともにほとんどゼロになっていることがわかる。したがって水素原子 2 個放出の  $\alpha$  過程においては電氣的に中性な水素分子が 1 個放出されると考えられる。

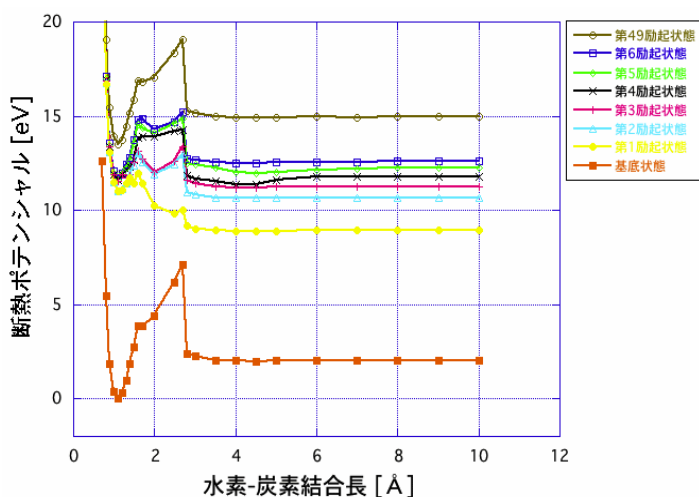


図 6.1 水素原子 2 個放出の  $\alpha$  過程における C 型  $C_{16}H_{26}$  の断熱ポテンシャルの Z 方向依存性。

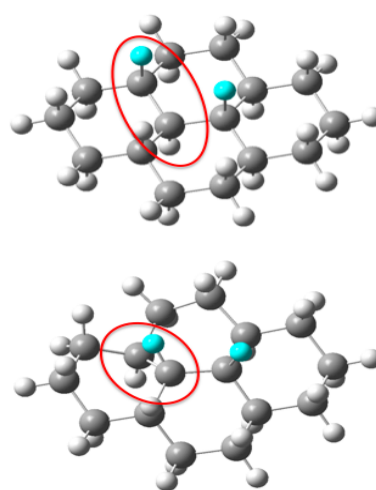


図 6.2 水素原子 2 個放出の  $\alpha$  過程での、上：結合長 1.49 [Å] の構造、下：結合長 1.5 [Å] の構造。

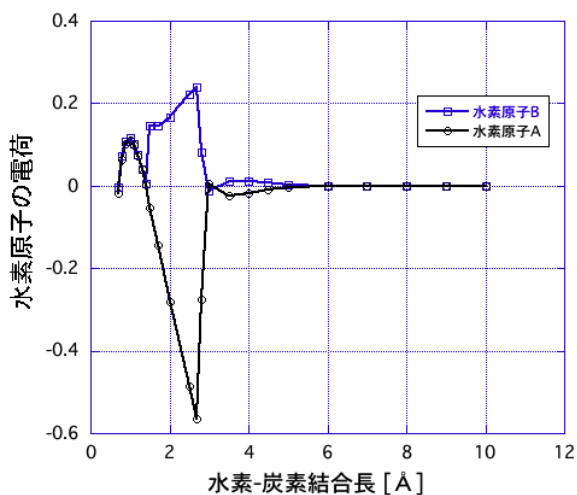


図 6.3 水素原子 2 個放出の  $\alpha$  過程における 2 つの水素原子の電荷の Z 方向依存性。

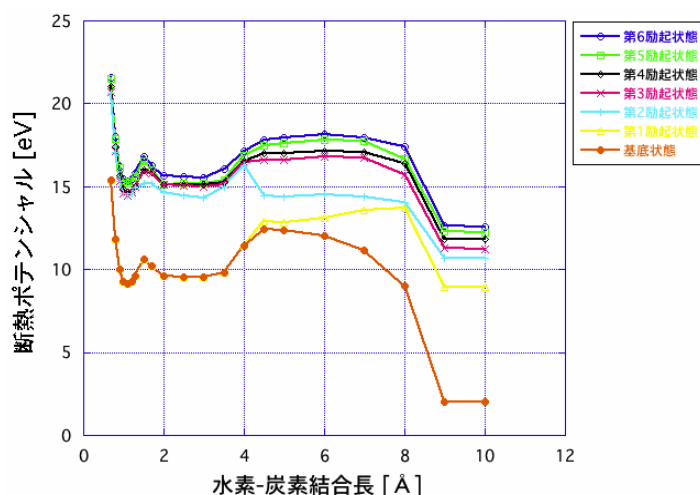


図 6.4 水素原子 2 個放出の  $\beta$  過程における C 型  $C_{16}H_{26}$  の断熱ポテンシャルの Z 方向依存性。

次に  $\beta$  過程の断熱ポテンシャルの計算結果を図??に示す。図??を見ると、結合長 1.5[ ], 4[ ] 付近でどの状態にもポテンシャルの壁がみられる。したがって、光によって高い励起状態に励起されたとしても水素原子は放出されないと考えられる。

## 7 結論

Gaussian09 を用いてグラファンクラスタ  $C_{16}H_{26}$ 、 $C_{48}H_{66}$  の安定構造と C 型  $C_{16}H_{26}$  についての水素原子 1 個放出過程、水素原子 2 個放出過程を調べた。その計算結果から以下の事が言える。

- $C_{16}H_{26}$  と  $C_{48}H_{66}$  に対しては、3 種類 (C 型、B 型、W 型) の構造のうちどちらも C 型が一番エネルギーが低い構造であった。
- C 型  $C_{16}H_{26}$  と C 型  $C_{48}H_{66}$  の光励起では、どちらも 13~14[eV] のエネルギーをもつ光 (紫外線) によって励起されやすく、励起状態は非常に密に詰まっている。また分子のサイズを大きくすると第 1 励起状態への励起エネルギーが小さくなる傾向がみられることから、グラファンの励起エネルギーはより小さくなると考えられる。
- グラファンクラスタ C 型  $C_{16}H_{26}$  の光励起による水素放出では、水素原子が 1 個ずつ離れていく過程ではなく、水素原子 2 個がほぼ同時に離れていく過程によって水素分子という形で放出されていく。
- 今後の課題は、C 型  $C_{48}H_{66}$  についても水素原子 1 個放出過程、水素原子 2 個放出過程を調べ、今回得られた結果が大きい分子に対しても適用できるかどうかを確認することである。

## 参考文献

- [1] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, Science 323, 610 (2009)
- [2] E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, and L. Colombo, Phys. Rev. B 82, 235414 (2010)