

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25709012

研究課題名(和文) ナノ界面の電子状態制御による熱エネルギー伝達機構の分子論的解析

研究課題名(英文) Theoretical study of thermal energy transfer mechanism by electronic structure at nano interface

研究代表者

石元 孝佳 (Ishimoto, Takayoshi)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・共同研究講座准教授

研究者番号：50543435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：ナノスケールで初めて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必要である。本研究では、ナノ界面に対する濡れ性と熱エネルギー伝達機構を分子レベルで解明するために、non-BO量子論に基づく計算プログラムを開発した。またグラフェン-水ナノ液滴からなるモデル構造を作成し、均一、不均一水素結合ネットワーク構造、および伝熱に関連するパラメータとして水の振動数を解析した。また、電場を印加した下での電子状態計算にも取り組み、グラフェン界面近傍の水との相互作用が変化することで異なる水素結合構造を形成することが分かった。

研究成果の概要(英文)：It is necessary to understand the wettability in nano scale interface by using the electronic structure theory because those phenomena are based on the change of electronic structure. To solve the wettability and thermal energy transfer mechanism in nano scale interface, program code based on the non-Born-Oppenheimer quantum theory was developed. The model structure consisted of graphene and water nano droplet was prepared. The homogeneous and inhomogeneous hydrogen bond networks and vibrational frequencies of water which relates to the thermal energy transfer were analyzed. In addition, the electronic structure calculation induced by the electric field was performed. The different hydrogen bond structures were formed by the change of interaction near graphene and water interface.

研究分野：計算化学

キーワード：ナノ界面 電子状態 濡れ性 カーボン エネルギー伝達 水素結合

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギー輸送特性の向上を目指し、nm オーダーの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。しかしナノスケールで初めて発現する界面特有の物理・化学現象はこれまでのバルク領域からのトップダウン解析のみでは正しく理解できないため、界面での電子物性変化に着目したナノ領域からのボトムアップ解析を不可欠である。

特にグラフェンの相乗効果や電位により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ている[1]。従来型の界面の構造制御とは異なり、これらの現象にはグラフェン間の相互作用や電位の影響によるグラフェン表面の『電子物性の変化』が影響している。

一方ナノ液滴に着目すると、ナノ細孔内の水の沸点・融点はバルク状態に比べて著しく低下することが知られている[2]。またナノ液滴界面の水は電荷を帯びやすく水素結合強度および水素結合ネットワークの不均一性の影響が示唆されている。しかしながら、水素結合に対する計算科学的アプローチとしてパラメータに基づく古典分子動力学法や通常の電子状態計算では水の局所ナノ構造の正確な記述は困難である。この理由は電子状態計算がプロトンを粒子として取り扱うBorn-Oppenheimer(BO)近似に従うためであり、新たにプロトンの波動性に着目した方法論が必要である。

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。

2. 研究の目的

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第一原理計算を用いて解析した。

3. 研究の方法

グラフェンに対する水分子の高精度局所安定構造解析には、グラフェンのモデル化合物として C_6H_6 、 $C_{24}H_{12}$ 、 $C_{54}H_{18}$ 、 $C_{96}H_{24}$ を取り上げた。水同位体の影響を取り扱うためにプロトンの量子性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 レベルでの計算を実行した。

また、グラフェン-水界面構造として、2.5、3.5nm 四方のグラフェン上に粒径約 1.2、2.4nm 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 $(H_2O)_{33}$ 、 $(H_2O)_8$ 、水のナノ液滴のモデルとして粒径約 1.4、2.4nm に相当する $(H_2O)_{44}$ 、 $(H_2O)_{182}$ を作成した。計算に

は DFT 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 400eV とした。

4. 研究成果

ベンゼン - 水相互作用に関する解析

初めにベンゼンと水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 - 水分子の安定構造を示す。表 1 にはベンゼンと水分子間の相互作用エネルギーとベンゼンの重心と最近接水素原子間距離 ($r(\text{\AA})$) および酸素間距離 ($R(\text{\AA})$) 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ていた。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相互作用構造に大きく影響していることが分かった。

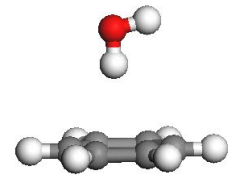


図1 ベンゼン-水相互作用の最安定構造

$C_{54}H_{18}$ 上での水クラスター解析

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

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

	$r(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	E (kcal/mol)
H_2O	2.675	3.486	-3.09
D_2O	2.669	3.475	-3.04
HOD	2.678	3.478	-3.03
DOH	2.667	3.484	-3.10

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 $C_{24}H_{12}$ 、 $C_{54}H_{18}$ 、 $C_{96}H_{24}$ 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少評価するものの、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た。そこで本解析では Pw91/6-31G** を用いて $C_{54}H_{18}$ 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。

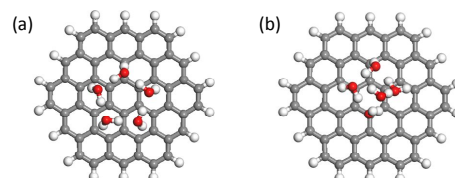


図2 $C_{54}H_{18}$ と $(H_2O)_5$ の相互作用構造

図 2 には $C_{54}H_{18}$ 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良いモデル、(b) は濡れ性の悪いモデルに対応している。

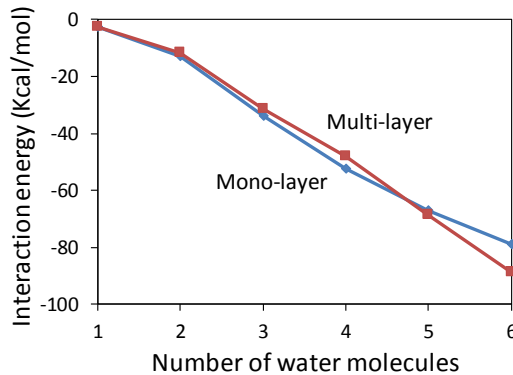


図 3 $C_{54}H_{18}$ と水クラスターの相互作用エネルギーの変化

図 3 には各構造における最も安定な濡れ性の良いモデル、悪いモデルの相互作用エネルギーをプロットした。水 4 量体までは (a) の濡れ性のよい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。これらの構造の違いには界面での相互作用のほか、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。

水素結合構造解析

続いて、水素結合構造の特徴を抽出するために、構造最適化後の水の液体、固体モデルの他、ナノ液滴モデル、グラフェン-水界面モデルにおける O-H および O...H 結合長を解析した。図 4 にはここで取り上げたモデル構造を示す。

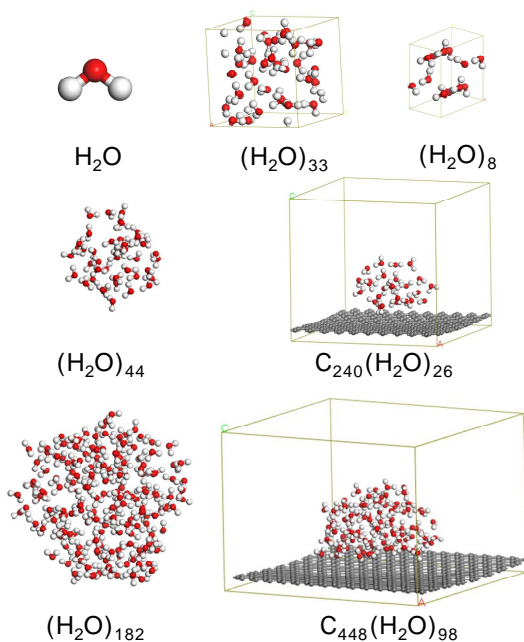


図 4 本研究で取り上げたモデル構造

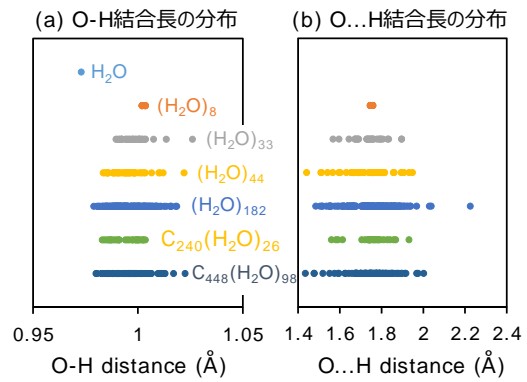


図 5 各モデル構造における (a) O-H 結合長および (b) O...H 結合長の分布

得られた結合長分布の結果を図 5 に示す。水 1 分子の場合に比べ、他のモデルでは水素結合形成により O-H 結合長は伸長した。氷とバルク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 [3, 4] と比べてよい一致を示した。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。

$C_{448}(H_2O)_{98}$ モデル内の水素結合

最後にナノ液滴中の不均一な水素結合について $C_{448}(H_2O)_{98}$ モデルを用いて解析した。ここでは図 6 に示すようにモデルに含まれる 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 種類に分類した。

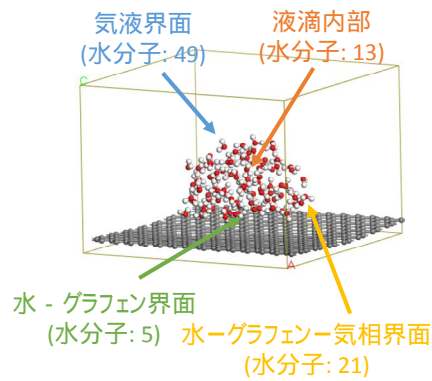


図 6 $C_{448}(H_2O)_{98}$ モデルにおける水の分類

また、伝熱に関連するパラメータとして O-H 結合長と水分子の対称伸縮 (v_1) と逆対称伸縮 (v_3) 振動数の分布を図 7 にプロットした。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 結合長の分布が大きいことから、界面近傍ではより不均一な水素結合構造を形成していることが分かる。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を大きくなる傾向をした。さらにグラ

フェンの垂直方向に電場を印加した下での電子状態計算にも取り組んだ。電場を印加することでグラフェンと界面近傍の水分子との相互作用が影響を受け、異なる水素結合構造を形成することを明らかにした。

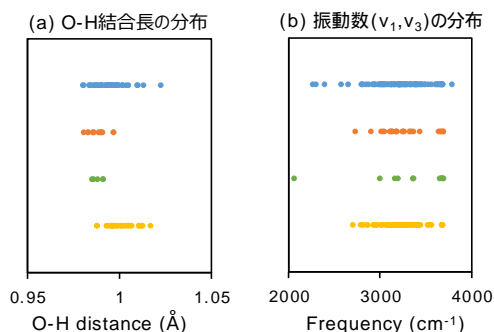


図7 $C_{448}(H_2O)_{98}$ モデルにおける(a)O-H結合長および(b)振動数の分布

<参考文献>

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

1. Takayoshi Ishimoto, Michihisa Koyama, “Theoretical Study of Hydrogen Bonds in Water Nanodroplet on Graphene”, J. Comput. Chem. Jpn., 15, 85 (2016)(査読有).
2. Takayoshi Ishimoto, “Theoretical Study on Wettability of Graphene/Water Interface”, AIP Proceedings, 1702, 090052 (2016) (査読有).
3. Takayoshi Ishimoto, Michihisa Koyama, “Theoretical Study on Interaction Energy between Water and Graphene Model Compounds”, J. Comput. Chem. Jpn., 13, 171 (2014) (査読有).

[学会発表](計9件)

1. 石元孝佳、古山通久、“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”、第10回分子科学討論会、2016年9月13日、神戸。
2. Takayoshi Ishimoto, “Theoretical study of inhomogeneous hydrogen bonds at water/graphene interface”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016, 2016.8.17, Malaysia (Invited).
3. 石元孝佳、古山通久、“界面不均一水素結合に関する理論解析”、日本コンピュータ化学会2016春季年会、2016年6月3日、東京。
4. Takayoshi Ishimoto, “Application of Electronic Structure Analysis at Nanomaterial Interface”, EMN Meeting Computation and Theory - Energy Materials and Nano Technology, 2015.11.9, Turkey (Invited).

5. Takayoshi Ishimoto, “Theoretical Study on Wettability of Graphene/Water Interface”, International Conference of Computational Methods in Science and Engineering, 2015.3.23, Greece (Invited).
6. Takayoshi Ishimoto, Michihisa Koyama “Theoretical Study on Interaction Energy at Graphene/Water Interface”, 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, 2014.10.5, Chile.
7. 石元孝佳、古山通久、“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”、第8回分子科学討論会、2014年9月21日、広島。
8. 石元孝佳、古山通久、“グラフェン/水界面相互作用に関する理論解析”、日本コンピュータ化学会2014春季年会、2014年5月29日、東京。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石元 孝佳(Ishimoto Takayoshi)
 広島大学・工学研究院・共同研究講座准教授
 研究者番号：50543435