

エコ製品の基礎となる高機能性材料の探索

副題：アームチェアエッジグラフェンにおける窒素置換効果について 密度汎関数法計算を用いた解析

○吉田孝史[†]、相賀史彦[†]、岩沢美佐子[‡]

[†]株式会社東芝 研究開発センター, [‡]国立研究開発法人海洋研究開発機構

はじめに

単原子層グラファイトであるグラフェンは、2004 年に Novoselov らによってグラファイトから単離され詳細な解析が行われて以来[1]、その特異で優れた物性が明らかとなった[1-4]。現在、その応用面について関心は高く、透明電極応用や超微細配線への応用などが考えられている。我々は、窒素置換グラフェン材料の第一原理計算を行い、その解析結果から窒素置換による物性変化についてポスター発表を行う。構造安定性を保ちつつ、化学反応性を持たせる場合、それは、構造・電子状態としてどのような特徴を持つ必要があるのか。その興味に対してアプローチするために、構造的に安定なアームチェアエッジの機能化という観点でシミュレーションを開始した。構造安定性が担保された上で、どのような特徴を付加する事で、酸素還元反応に有利な電子状態を達成し得るのかについて検証しようというものである。今回は、アームチェアエッジグラフェンリボンに窒素置換を施す事で、電子状態はどのように変調されるかについて解析を行う事とした。

計算手法

本計算は、一般化密度勾配近似 (GGA) の密度汎関数理論 (DFT) を用いた第一原理分子動力学法計算であり、用いたプログラムは、東京大学生産技術研究所で開発・公開されていた PHASE[5] である。基底関数は Projector Augmented Wave (PAW) 法による平面波基底関数を用い、交換相関関数は PBE96 を採用した。波動関数のカットオフエネルギーは 30Ry、電荷密度カットオフエネルギーは 240Ry とした。k-点サンプリングは、Monkhorst-Pack 法を用い、16×1×1 メッシュ分割した。バンド分散と状態密度(DOS)解析の際は、構造最適化計算で得られた電子密度を用いて、k 点サンプリングはΓ点から X 点までを 141 メッシュで分割している。本計算は、全てにおいてスピン分極を考慮し実行している。

結果

今回、構造的に安定なアームチェアエッジグラフェンの機能化という観点で解析を行い、窒素置換と電子状態変化について解析を行った。主題を強酸下における酸素還元反応触媒への可能性に据えたので、プロトンでキャップされたピリジン骨格を窒素置換の基本構造としてモデル化し計算を行った。その中で、幾つか重要な知見を得るに至った。その一例

を述べれば、ピリジン型置換された位置近傍の位置に 4 級窒素型でもう一つ窒素置換された場合、フェルミレベル近傍に鋭く局在化した電子状態が現れるようになる (Figure 1)。この局在化した電子状態について電子分布解析を行ったところ、それはアームチェアエッジ近傍に集中している事が明らかとなった (Figure 2)。窒素置換位置については複数考えられるが、各々についてはポスター発表時に詳細を述べたい。

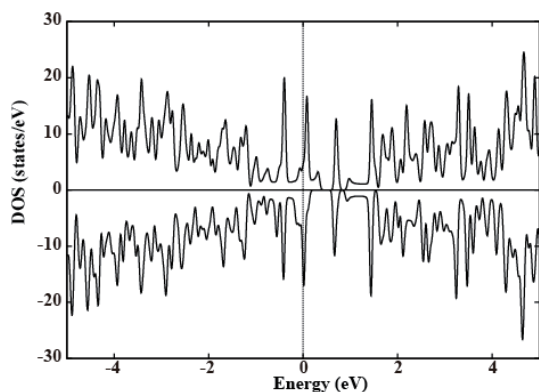


Figure 1. ある配置で窒素置換されたアームチェアグラフェンリボンの電子状態密度.

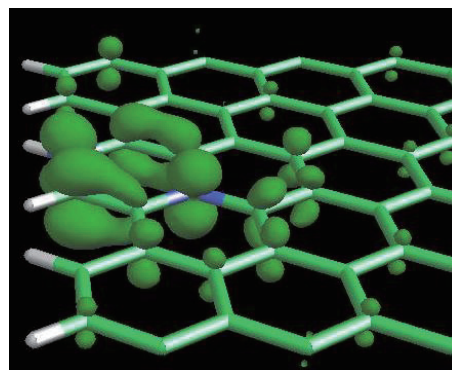


Figure 2. ある配置で窒素置換されたアームチェアグラフェンリボンのフェルミレベル近傍の電子分布

参考資料

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- 2) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- 3) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- 4) K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- 5) H. Momida, S. Nigo, G. Kido, T. Ohno, *Applied Physics Letters*, **98**, 042102 (2011)