



Title	星間分子PAHと分子，およびラジカルの 相互作用：量子化学的解明
Author(s)	福澄，孝博；田地川，浩人
Citation	低温科学， 78， 155-164
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.155
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77777
Type	departmental bulletin paper
File Information	18_p155-164.LT78.pdf



星間分子 PAH と分子，およびラジカルの 相互作用：量子化学的解明

福澄 孝博¹⁾，田地川 浩人¹⁾*

2019 年 11 月 11 日受付，2019 年 11 月 25 日受理

宇宙での化学進化のメカニズムは，天文学における最も重要なテーマの 1 つである．多環芳香族炭化水素（PAH）は，3 次元の星間空間で 2 次元の反応場を提供すると考えられている．したがって，PAH と分子の相互作用を解明することは，宇宙での化学進化を理解するうえで重要となる．本稿では，筆者らが行った PAH 表面と分子の相互作用に関する理論的研究を紹介する．

Interaction of interstellar Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) with radicals and molecules: quantum chemical calculations

Takahiro Fukuzumi¹ and Hiroto Tachikawa¹

The mechanism of chemical evolution in space is one of the most important themes in astrophysics. PAH are thought to provide a two-dimensional reaction field in three-dimensional interstellar space. Therefore, elucidating the interaction between PAH and various molecules is an important step in understanding chemical evolution in space. In this paper, we introduce theoretical studies on the interaction between PAH surfaces and molecules.

キーワード：星間分子，赤外吸収スペクトル，結合エネルギー，活性化エネルギー，グラフェン
Interstellar molecule, infrared spectrum, binding energy, activation energy, graphene

1. 序論

宇宙での化学進化のメカニズムは，天文学における最も重要なテーマの 1 つである．Dwek et al. (1997) は，宇宙全炭素の約 20% が多環芳香族炭化水素（PAH）の形で宇宙に広く分布していると指摘した．しかし，実際の宇宙空間での PAH の具体的分布やどのような構造かは，Mori et al. (2014) などが赤外線分光観測から調べようとしているなど，未だ明らかではない．PAH は 3 次元の星間空間で 2 次元の反応場を提供すると考えられている．二分子衝突の反応確率は，分子の PAH 表面への

吸着とともに著しく増加する．したがって，PAH と分子の相互作用を解明することは，宇宙での化学進化を理解するうえで重要となる．

水素原子は星間空間で最も豊富な原子である．水素原子が，PAH に吸着され，他の原子や分子と反応することにより，より複雑な分子の形成が予想される．したがって，PAH と水素原子との相互作用は，宇宙での化学進化の初期反応において重要な役割を果たすであろう．

一方，材料科学の分野では，PAH はグラフェンのモデル化合物（グラフェン・ナノフレーク）として用いられている．水素貯蔵やリチウムイオン電池等，その用途は広い．このように，PAH は，広い分野で重要な役割を示している．本稿では，筆者らが行った PAH 表面と分子の相互作用に関する理論的研究を紹介する．

2. 密度汎関数計算

密度汎関数（DFT）計算では，4-37 個のベンゼン環から構成される PAH を対象とした．図 1 に，計算に使用

*連絡先

田地川 浩人

北海道大学大学院工学研究院応用化学専攻

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

e-mail : hiroto@eng.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学大学院工学研究院

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan

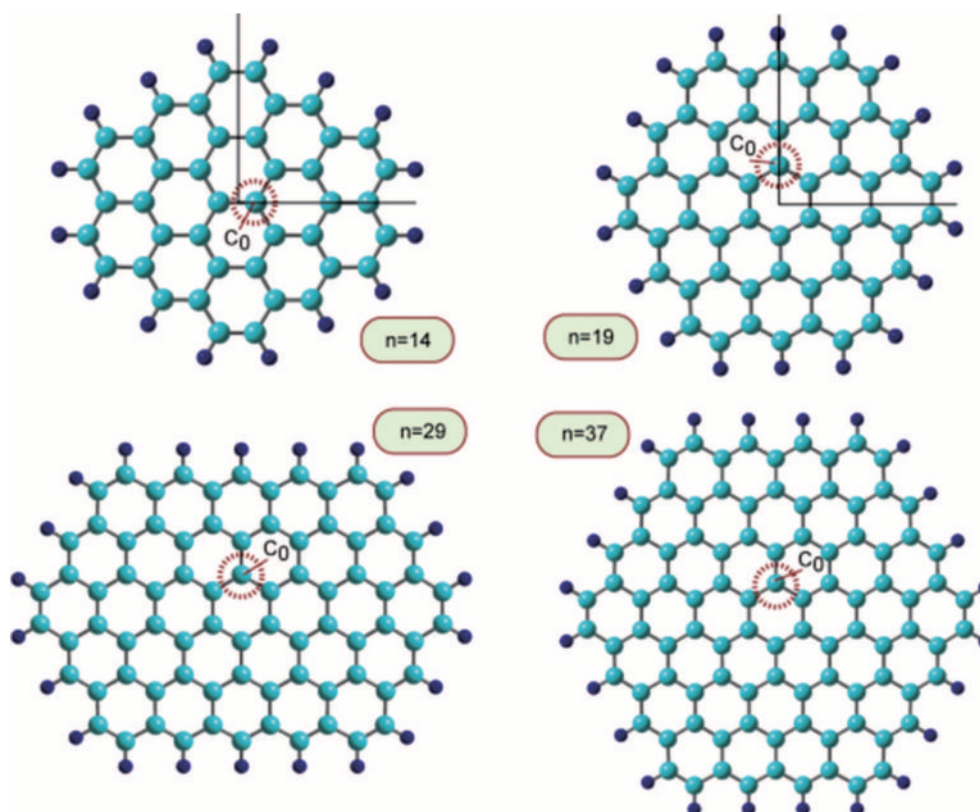


図1：計算に用いた PAH

した PAH(n) の例を示す。ここで、 n は、PAH(n) 中のベンゼン環の数である。C₀ は、PAH と相互作用する原子が結合する炭素原子である。たとえば、PAH と水素原子の相互作用系では、PAH の中央付近の炭素 (C₀) に水素原子を付加させ、構造最適化を行った。以下、PAH、および水素付加 PAH を、それぞれ PAH(n)、および H-PAH(n) として表す。基底関数として、6-31G(d)、および 6-311G(d, p) を用い、汎関数は、CAM-B3LYP を使用した。原子の電荷、およびスピン密度は、Natural population analysis (NPA) 法、および Natural bond orbital (NBO) 法により求めた。励起エネルギーは、時間依存 (TD) DFT 法によって計算した。分子軌道計算は、Gaussian 09 パッケージを使用した。

3. 水素原子と PAH の相互作用

3.1. PAH への水素原子の結合構造

H-PAH(19) の最適化構造を図 2 に示す。付加した水素 (H) と結合した炭素原子 (C₀) との距離は、PAH(19) の場合、1.114 Å と計算された。水素原子が、PAH(19) へ結合することにより、C₀ の周りの構造が平面からベント構造へ変化した。C₀、および吸着した水素の原子電荷は、それぞれ -0.274、および +0.245 と計算され、C-H

結合部位が、(C₀)^{δ-}-(H)^{δ+} のように局所的に分極することを示している。このことは、無極性の PAH (19) に、水素原子が付加することにより、ダイポールモーメントが発生し、星間空間の他の分子を引き付けやすくなることを示唆している (Tachikawa, 2017)。

3.2. ポテンシャルエネルギー曲線

図 3 に、水素原子が PAH(n=37) 表面へ結合する際のポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を示す。横軸は、C₀-H 距離 (R1) である。R1 以外の構造パラメーターは、R1 の各点で最適化した。水素原子は、PAH 表面に近づくと、まず遠距離でファンデルワールス (vdW) 相互作用により、表面に弱く結合した (R1=2.8 Å)。この際の vdW 状態の結合エネルギーは、0.2 kcal/mol 程度である。

その後、さらに水素原子が PAH (37) 表面に近づくとつれて、エネルギー障壁が見られた (R1=1.75 Å)。障壁の高さは、CAM-B3LYP/6-311G(d, p) レベルで 4.3 kcal/mol と計算された。エネルギーは障壁の通過後に大きく減少し、H-PAH の結合構造に対応する最低エネルギー点に達し、水素付加した H-PAH が生成した。

比較のため、プロトン (H⁺) の場合の PEC を計算した。プロトンと PAH との相互作用系の PEC の形状は、

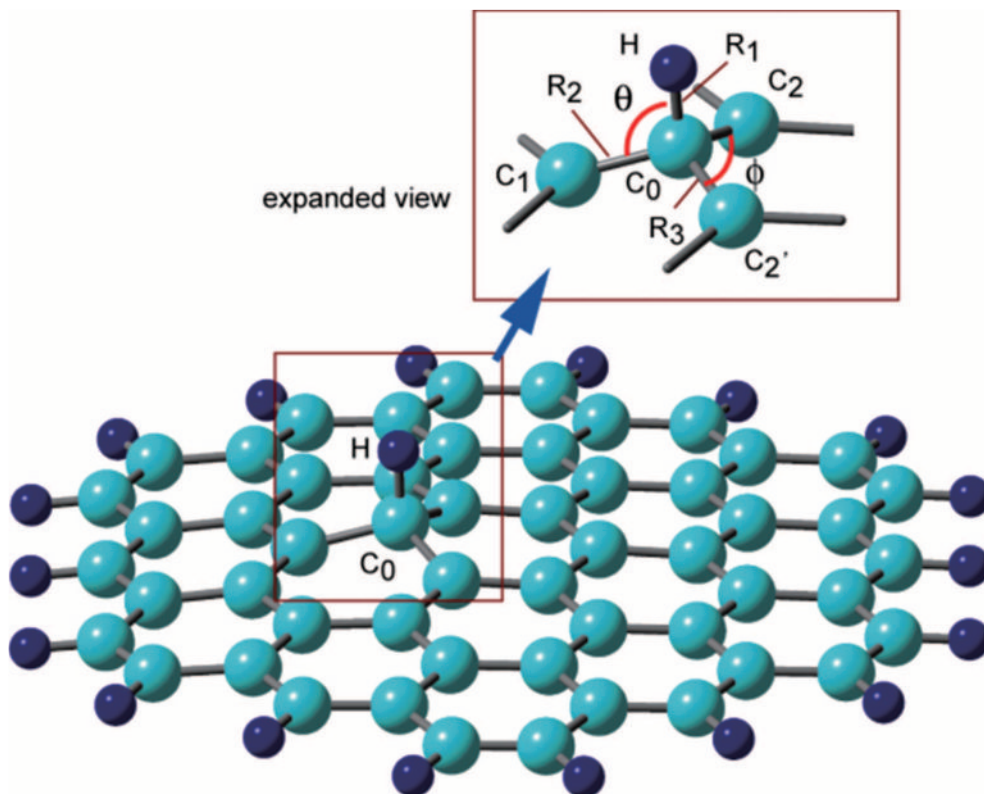


図 2：水素原子が結合した PAH (19) の最適化構造.
CAM-B3LYP/6-311G(d, p) による計算結果.

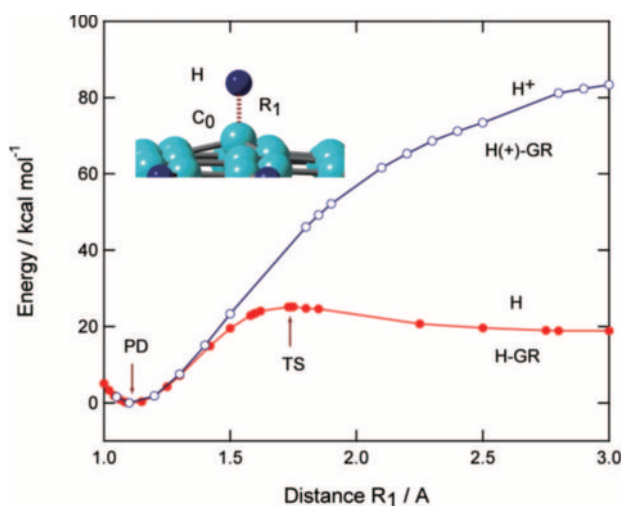


図 3：PAH(n=37) 表面付近の水素原子のポテンシャルエネルギーカーブ

水素付加とは大きく異なり、活性化障壁なしで PAH 表面に直接結合した。

次に遷移状態 (TS: transition state) の正確な構造を決定するために、TS に対して構造最適化を行った。その結果、TS における PAH 表面からの水素原子の距離は $R_1 = 1.708 \text{ \AA}$ と計算された。水素原子が炭素 (C_0) に付加した状態での結合距離 (最安定化構造) は、 $R_1 = 1.110 \text{ \AA}$ であるため、PAH に付加する水素原子の C-H

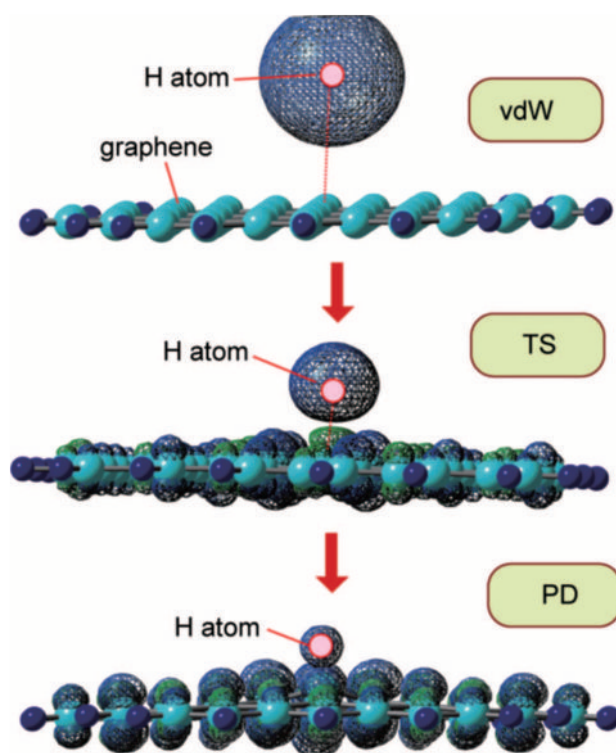


図 4：H-PAH(19) の反応座標に沿ってのスピン密度の変化.

距離は、TS で非常に長い C-H 距離 ($1.708 \text{ \AA}$) の状態をとることになる。水素原子の結合の障壁の原因は、NBO

解析により, 水素付加に伴う炭素原子の $sp^2 \rightarrow sp^3$ への電子状態変化に伴う障壁であることが分かった。

3.3. 反応座標に沿ったスピン密度分布

H-PAH(19) のスピン密度の空間分布を図4に示す。vdW 状態において, スピン密度は水素原子に局在化しており, PAH 側への流れ込みは見られない。TS になると, 水素原子のスピン密度は0.794となり, これは, 約20%の対電子がPAH 側へ流れ込むことを示している。結合後, すなわち, H-PAHの最適化された構造では, 水素原子上のスピン密度は, 0.988 となり, 水素原子の対電子は, ほぼ完全にPAH に移動した。

3.4. 赤外吸収スペクトル

PAH($n=37$), および H-PAH(37) の計算によって求めた赤外吸収スペクトル, およびラマンスペクトルを図5に示す。ピーク a (3225 cm^{-1}) は, PAH のエッジの位置にある C-H の伸縮モードである。ピーク b (1500 cm^{-1}) は, C=C 伸縮, および, ピーク c (944 cm^{-1}) は, C-H の変格振動を示す。ラマンスペクトルのピーク d は, バルク領域の C=C 伸縮モードである。PAH に水素原子が結合すると, 新たにピーク f (2830 cm^{-1}) が生じる。これは, 付加した水素原子の C-H 伸縮モードに相当する。

3.5. 活性化エネルギー, および結合エネルギー

活性化障壁と結合エネルギーの PAH のサイズ依存性を図6に示す。活性化エネルギーは, 6.6 kcal/mol ($n=7$), 5.6 kcal/mol ($n=14$), 6.2 kcal/mol ($n=19$), 5.2

kcal/mol ($n=29$), および 7.0 kcal/mol ($n=37$) と計算された。これらの結果は, 活性化エネルギーが PAH のサイズに依存せず, ほぼ一定であることを示している ($\sim 5\text{--}7\text{ kcal/mol}$)。対照的に, 結合エネルギーは PAH のサイズにわずかに依存した。 $n=14$ および 29 の結合エネルギーは他の結合エネルギーよりも大きかった。

3.6. PAH 表面での水素原子の挙動

PAH の表面は, 星間空間に2次元の反応場を提供する。本章では, 水素原子と PAH 表面との相互作用と反応を DFT 法により求めた結果を解説した。水素原子と PAH 表面の相互作用の概略図を図7に示す。星間空間から来た水素原子は, vdW 相互作用により PAH の表面に弱く結合する。結合エネルギーは約 $0.1\text{--}0.2\text{ kcal/mol}$ で, 水素原子は表面から $2.8\text{--}3.5\text{ \AA}$ に位置する。この結合エネルギーは, 星間空間の PAH 表面にとどまるのに十分な大きさである。水素原子は, 10 K で表面を自由に拡散できる。拡散障壁は 0.2 kcal/mol 程度である。vdW 状態で表面にトラップされた水素原子は活性種であり, 他の分子と容易に反応する能力を持つ。この水素原子が $5\text{--}7\text{ kcal/mol}$ の運動エネルギーを得ると, 障壁を越え表面の炭素原子と反応し, 強い C-H 結合を形成し, H-PAH となる。H-PAH は, 表面上に広くスピン分布が広がっているため, これ自身が今後, 活性種となる。

4. PAH とメチルラジカルの相互作用

メチルラジカル (CH_3) は, 宇宙空間で観測されている最も単純な有機ラジカルであり, より複雑な有機分子を形成するための基礎となる分子である。宇宙空間では,

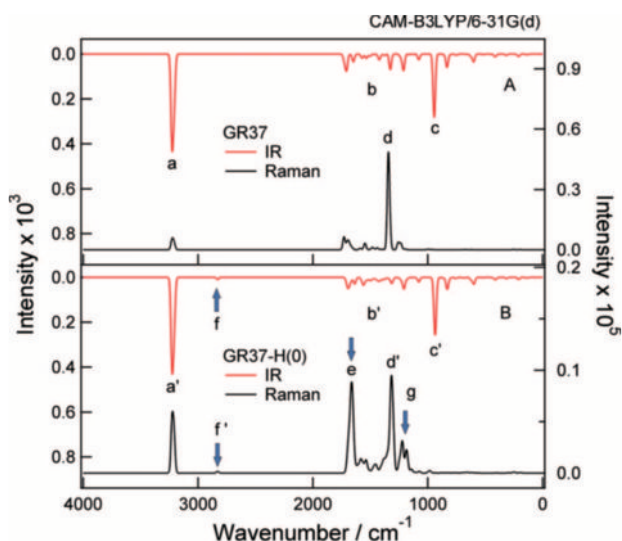


図5: 計算されたIR スペクトル。(A) PAH (37), (B) H-PAH (37)。CAM-B3LYP/6-31G (d) による計算結果。

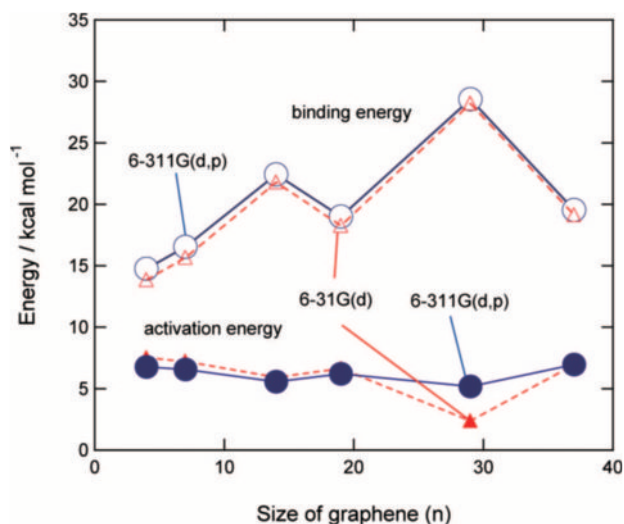


図6: 結合, および活性化エネルギーの PAH サイズ依存性。

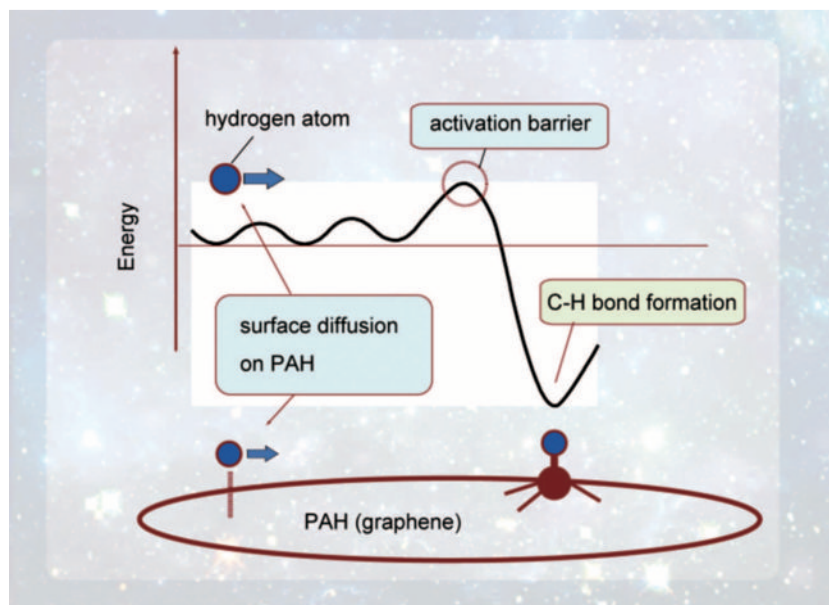


図7：PAH 表面の水素原子のポテンシャルエネルギーの概念図.

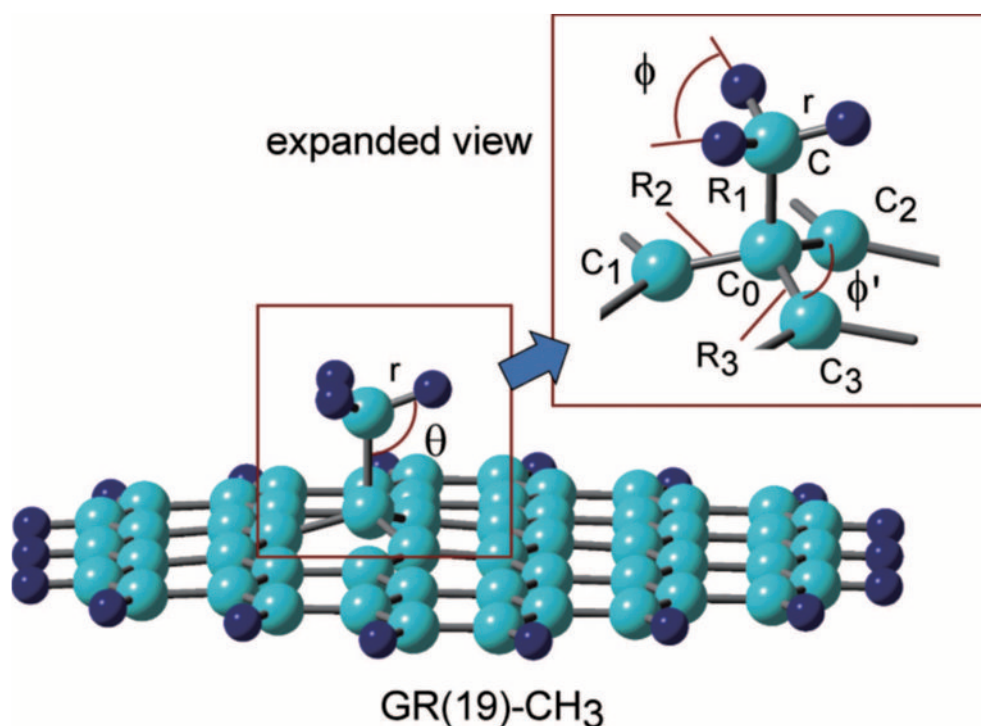


図8：メチルラジカルが結合したPAH(19)の最適化構造.
CAM-B3LYP/6-311G(d, p) による計算結果.

Feuchtgruber et al. (2000) が, ヨーロッパ宇宙機関 (ESA) の赤外線宇宙望遠鏡 ISO を用いて Sgr A* 中に最初に発見した. その後, Knez et al. (2009) により, NGC7538 (IRS-1) 中で引き続いて発見された.

PAH 表面に吸着したメチルラジカルは, 他の原子や分子と反応することにより, 分子進化する可能性があり, この結果は, Tachikawa (2019), Fukuzumi and Tachi-

kawa (2012), Fukuzumi et al. (2011) で議論した. この章では, PAH とメチルラジカルとの相互作用について解説する.

4.1. PAH へのメチルラジカルの結合構造

図8に, $\text{CH}_3\text{-PAH(19)}$ の最適化結合構造を示す. 結合サイトの C-C 結合距離は, $R_1 = 1.574 \text{ \AA}$ と計算され

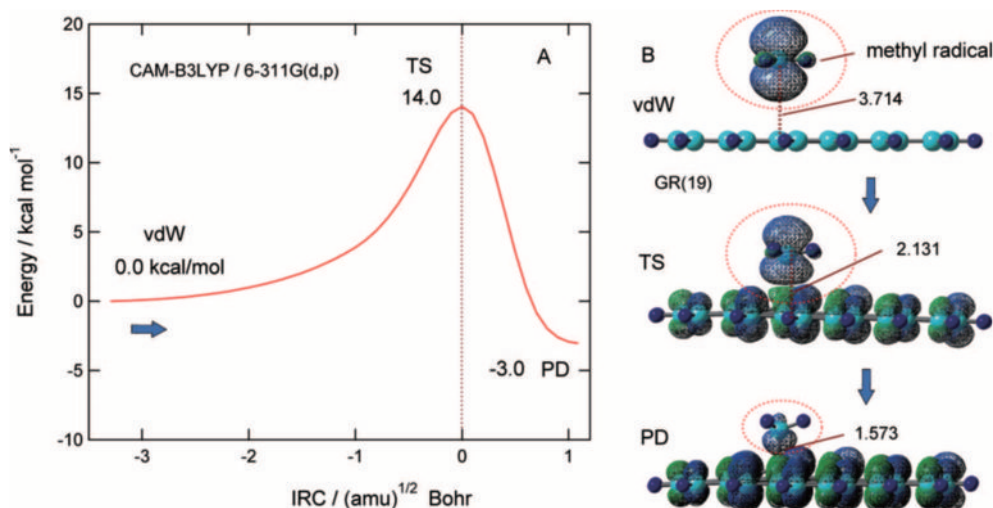


図9：(左) PAH (19) 表面付近の水素原子のポテンシャルエネルギーカーブ（極限的反応座標，IRC）。横軸は，反応座標で単位は， $(\text{amu})^{1/2}\text{Bohr}$ 。(右) H-PAH (19) のスピンドensityの等高線。

た。結合状態でのメチル部分，および PAH 部分の電荷は，それぞれ， $+0.084$ ，および -0.0084 であり， CH_3 がわずかに電子ドナー性を示すが，電荷移動の割合は，極めて小さく， CH_3 は，ほぼ中性を保ったまま，PAH に結合する。そのため， $\text{CH}_3\text{-PAH}$ は，ダイポールモーメントを持たず，他の分子を引き付ける能力は，vdW 力のみで小さい。

4.2. ポテンシャルエネルギー曲線

反応の活性化エネルギーを求めるため，遷移状態 (TS；transition state) の構造最適化を行った。TS における CH_3 の PAH からの距離は， $R_1 = 2.131 \text{ \AA}$ が得られた。この構造から反応前後の構造，および反応に伴うエネルギー変化を，極限的反応座標 (IRC；intrinsic reaction coordinate) により求めた。IRC に沿ってのポテンシャルエネルギーを図9(左)に示す。反応は，左側の vdW 状態 (0.0 kcal/mol) から TS (14.0 kcal/mol) を経て，生成物 $\text{CH}_3\text{-PAH}$ (PD， -3.0 kcal/mol) へ至る。 CH_3 の PAH への結合に伴う活性化エネルギーは， 14.0 kcal/mol であり，この値は，水素原子の PAH への結合の活性化エネルギー (6.2 kcal/mol) よりも，大きい。

4.3. 反応座標に沿ったスピンドensity分布

$\text{CH}_3\text{-PAH}$ (19) のスピンドensityの空間分布を図9(右)に示す。vdW 状態での，メチルラジカル部分のスピンドensityは， 0.994 であり，ほぼ CH_3 ラジカルに局在化している。TS では， CH_3 部分が， 0.661 ，および，PAH が 0.339 となり，ほぼ30%の不对電子が CH_3 から PAH へ流れ込んでいる。PD では，PAH のスピンドensityが，

0.931 となり，メチルラジカルの不对電子は，ほぼ完全に PAH に移動した。

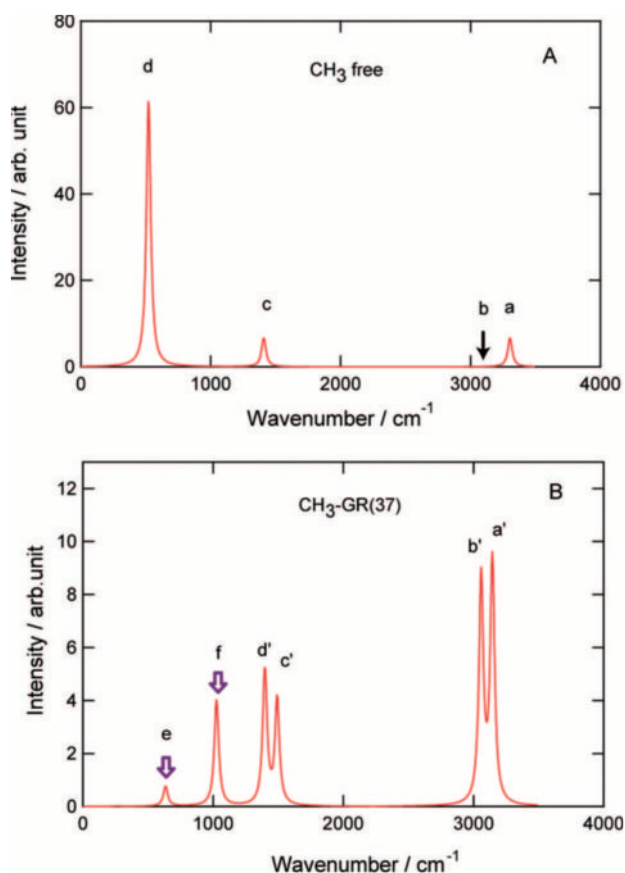


図10：計算された IR スペクトル。(A) メチルラジカル (CH_3)，(B) $\text{CH}_3\text{-PAH}$ (37)。CAM-B3LYP/6-31G(d) による計算結果。矢印は，メチルラジカルが付加することによって，生じたピーク。

表 1: メチルラジカル, および PAH (37) へ吸着したメチルラジカルの振動周波数 (cm^{-1}). CAM-B3LYP/6-31G (d) による計算値.

system	peak	ν/cm^{-1}	assignment
CH ₃ free	a	3304	C-H asym. str. (doubly degenerated)
	b	3124	C-H sym. str.
	c	1408	H-C-H sci. (in-plane) (doubly degenerated)
	d	521	bend. umbrella
CH ₃ -GR	a'	3145	C-H asym. str. (1)
		3144	C-H asym. str. (2)
	b'	3059	C-H sym. str.
	c'	1492	H-C-H sci. in CH ₃
		1491	H-C-H sci. in CH ₃
	d'	1397	bend. umbrella
	f	1027	CH ₃ -rocking on GR
	e	634	CH ₃ -GR str.

4.4. 赤外吸収スペクトル

メチルラジカル, および CH₃-PAH の IR スペクトル (計算値) を図 10 に, スペクトルの帰属を表 1 に示す. 図 10A 中で, 強い強度を持つピーク (ピーク d, 521 cm^{-1}) は, 真空中のメチルラジカルの傘型反転モードである. メチルラジカルが, PAH に結合すると, このモードが 1397 cm^{-1} (ピーク d') にブルーシフトする. それとともに, 新たな 2 つのピークが現れる. 1 つは, PAH に結合した CH₃ のロッキングモード (ピーク f, 1027 cm^{-1}) であり, もう一つは, CH₃-PAH 間の C-C 伸縮モード (ピーク e, 634 cm^{-1}) である. また, メチルラジカルの C-H 対称伸縮モード (メチルラジカル単体では, 強度ゼロ) が, PAH に結合することにより, 強度が増大し, スペクトルとして見えるようになる.

4.5. 活性化エネルギー, および結合エネルギー

活性化, および結合エネルギーの PAH のサイズ依存性を図 11 に示す. メチルラジカルが PAH へ結合する活性化エネルギーとして, 15.1 kcal/mol ($n=4$), 14.7 kcal/mol ($n=7$), 13.8 kcal/mol ($n=19$), および 13.4 kcal/mol ($n=37$) と計算された (CAM-B3LYP/6-311G (d, p) レベル). これらは, 活性化エネルギーへの PAH のサイズ依存性が, ほぼないことを示している. これに対し, 結合エネルギーは PAH のサイズにわずかに依存し, サイズとともに, わずかに結合エネルギーが増加した.

4.6. PAH 表面でのメチルラジカルの挙動

本章では, メチルラジカルと PAH 表面との相互作用

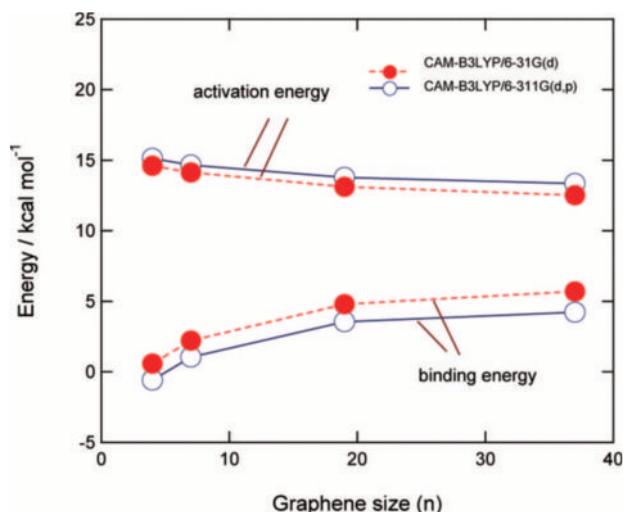


図 11: 結合, および活性化エネルギーの PAH サイズ依存性.

について解説した. 水素原子と PAH 表面の相互作用の概略図を図 12 に示す. 星間空間から来たメチルラジカルは, vdW 相互作用により PAH 表面に弱く結合する. 結合エネルギーは約 $0.1\text{--}0.2 \text{ kcal/mol}$ である. メチルラジカルが, 14 kcal/mol 程度の運動エネルギーを受け取ると, 障壁を越え表面の炭素原子と反応し, CH₃-PAH が生成する.

5. PAH 表面での化学反応

分子 (吸着種) が, PAH 表面へ吸着することにより電子状態が変化し, 反応への影響を与える可能性がある. 本章では, アセチレンへの水素原子の付加反応

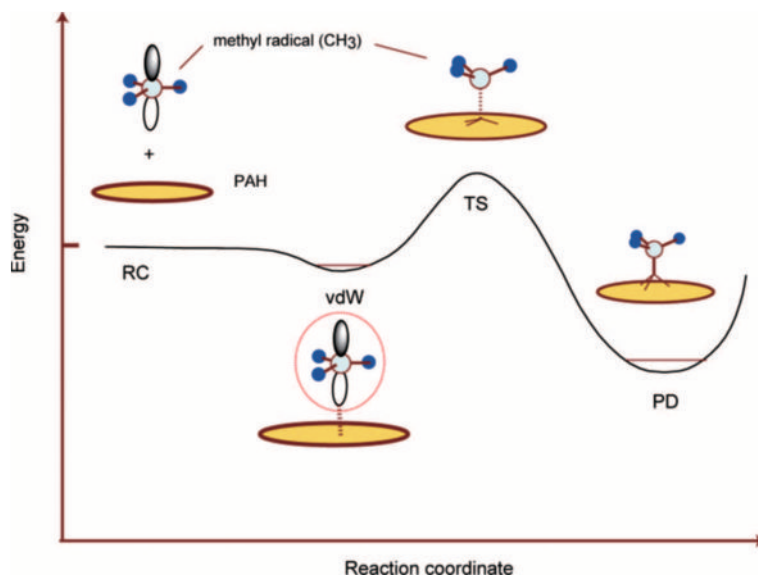


図 12: PAH 表面付近のメチルラジカルのポテンシャルエネルギーの概念図.

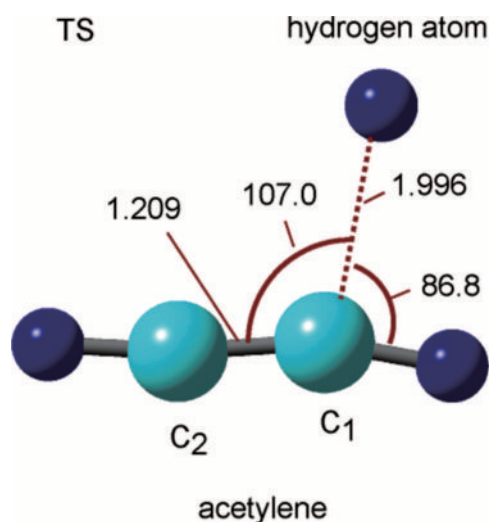


図 13: アセチレンへの水素付加反応の遷移状態. CAM-B3LYP/6-31G (d) による計算結果. 結合距離および角度はそれぞれ Å, および度



を例にとり, PAH 表面が反応へ与える影響を解説する.

図 13 に, 計算で求めた反応 (1) の遷移状態の構造 (真空中) を示す. 遷移状態において, 水素原子は, アセチレンの炭素原子から 1.996 Å の位置に配位し, アセチレンの直線構造が, わずかにバント構造になる. 真空中での付加反応の活性化エネルギーは, 1.3 kcal/mol と得られた.

次に, PAH 表面での反応についての IRC を計算した. 図 14 に求めた IRC を, 図 15 に IRC に沿っての構造を示す. まず, アセチレンと水素原子が, それぞれ, PAH

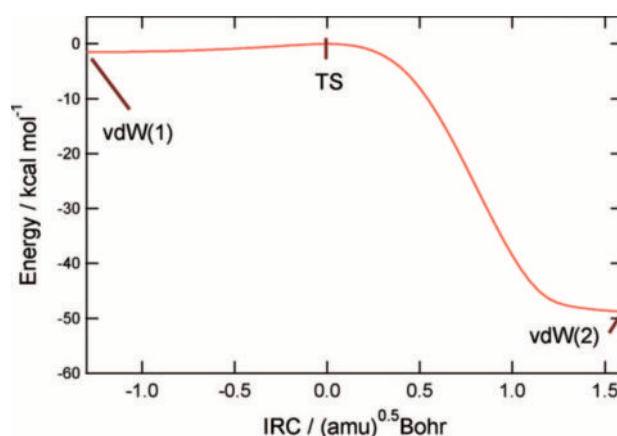


図 14: PAH (19) 表面に吸着したアセチレンへの水素付加反応の IRC. 横軸は, 反応座標で単位は, $(\text{amu})^{1/2}\text{Bohr}$. CAM-B3LYP/6-31G (d) による計算結果.

上に吸着する. この状態は, vdW 相互作用による吸着状態 (図中, vdW(1)) である. 遷移状態の構造では, 水素原子のアセチレンの炭素原子からの距離は, 1.998 Å と計算され, これは真空中と, ほぼ同じ構造である. また, アセチレンの骨格構造も, ほとんど真空中の構造から変化がなかった. その後, 遷移状態を経て, 水素原子がアセチレンへ付加したラジカル (H_2CCH) へ至る. このラジカルが PAH 表面から脱離することにより, 真空中と同じ反応生成物を得る.

反応過程の各点における相対エネルギーを表 2 にまとめた. 真空中では, 活性化エネルギー, および反応エネルギーは, 1.3 kcal/mol, および, -47.6 kcal/mol である. PAH の表面での反応では, 初期段階で, vdW 結合状態をとり, エネルギー緩和後反応が進行すると仮定す

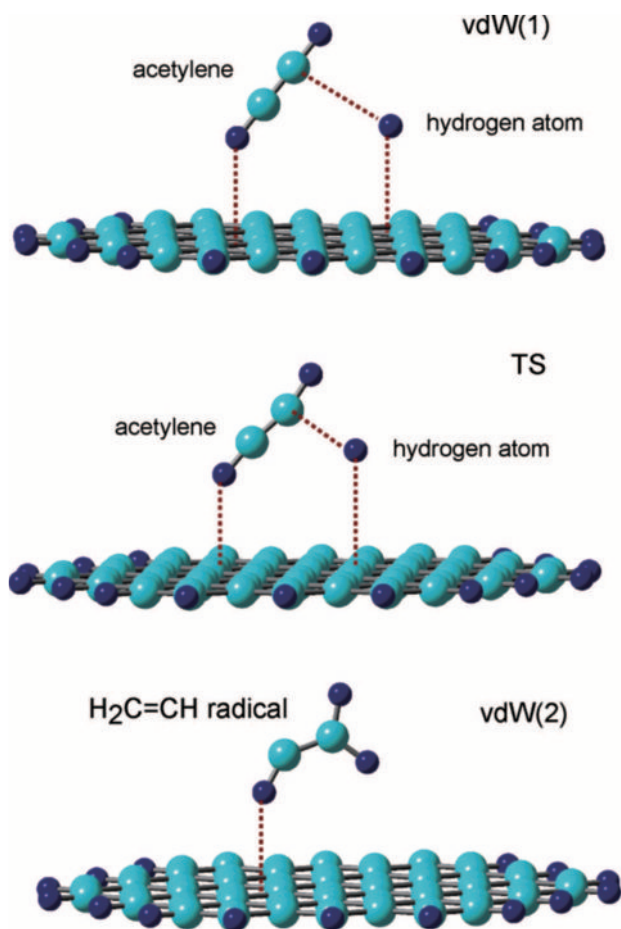


図 15：IRC に沿っての構造変化 (PAH(19) 表面での反応)。

ると、活性化エネルギーは、1.5 kcal/mol となり、真空中とのエネルギー差は、ほとんどない。このことは、PAH 表面は吸着分子の電子状態をほとんど変えることなく、反応場としてのみ寄与することを示している。

6. おわりに

PAH の水素原子、およびメチルラジカルの相互作用について、量子化学的に研究した結果を解説した。反応場としての PAH を考慮したため、本稿では、反応場としての役割を考慮し、PAH の表面についてのみ取り扱ったが、PAH は、表面の他、エッジ部分の付加反応も同時に起こるため、その両方の反応があることを注意する必要がある。また、Tachikawa and Iyama (2019), Tachikawa and Iyama (2015), Tachikawa and Kawabata (2019) では、水素原子の他、ハロゲン、アルキルラジカル、リチウム、および水素分子の付加 (吸着) 反応の研究も行っている。表 3 に、ハロゲンの付加反応の計算結果も含めて、活性化エネルギー、および結合エネルギーをまとめた。水素原子の場合は、活性化エネ

表 2：アセチレンの水素原子付加反応への PAH(19) 表面の効果。数値は、反応の始状態 (RC) のエネルギーをゼロとした場合の相対エネルギー (kcal/mol)。カッコ内は、vdW 状態をエネルギーゼロとした場合の活性化エネルギー (kcal/mol)。vdW (2) は、付加反応で生成した H_2CCH ラジカルが、PAH 表面へ吸着した vdW 状態。PD は、そのラジカルが表面から脱離した状態を示す。CAM-B3LYP/6-311G(d, p) による計算値。

state	真空中	PAH 表面
RC	0.0	0.0
vdW (1)	—	-1.3
TS	1.3	0.2(1.5)
vdW (2)	—	-48.7
PD	-47.6	-47.6

表 3：反応種が PAH へ吸着する際の活性化エネルギー ($E(\text{TS})$, kcal/mol), および結合エネルギー ($E(\text{PD})$, kcal/mol)。CAM-B3LYP/6-311G(d, p) による計算値。

反応種	$E(\text{TS})$	$E(\text{PD})$
H	6.2	18.5
F	0.0	29.4
Cl	0.0	6.5
CH3	14	3.0

ギーが、6.2 kcal/mol、結合エネルギーが、18.5 kcal/mol である。これに対し、ハロゲンの活性化エネルギーはゼロであり、バリアレスで PAH 表面へ付加する。

PAH が表面反応へ及ぼす影響を見るため、PAH 表面での反応、アセチレンへの水素原子の付加反応を例として紹介した。その結果、PAH 表面の反応の活性化エネルギー、反応種の吸着エネルギー、および反応過程へのポテンシャルエネルギーへの影響は (予想通り) 小さいことが分子軌道計算により示された。このことより、PAH 表面は、吸着分子の電子状態をほとんど変えることはなく、反応を進行させる二次元反応場として寄与していることがわかる。

参考文献

- Dwek, E., R. G. Arendt, D. J. Fixsen, T. J. Sodroski, N. Odegard, J. L. Weiland, W. T. Reach, M. G. Hauser, T. Kelsall, S. H. Moseley, R. F. Silverberg, R. A. Shafer, J. Ballester, D. Bazell and R. Isaacman (1997) Detection and Characterization of Cold Interstellar Dust and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emission, from COBE Observations. *Astrophys. J.*, **475**, 565-579.
- Feuchtgruber, H., F. P. Helmich, E. F. van Dishoeck and C. M. Wright (2000) Detection of Interstellar CH_3 . *Astrophys. J.*, **535**, L111-L114.

- Fukuzumi, T., H. Tachikawa and K. Azumi (2011) DFT Study on the Interaction of Carbon Nano-Materials with Sodium Ion and Atom. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **538**, 61–66.
- Fukuzumi, T. and H. Tachikawa (2012) Density Functional Theory Study on Interaction of Hydroperoxyl Radical with Graphene Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 10NE33.
- Knez, C., J. H. Lacy, N. J. Evans II, E. F. van Dishoeck, M. J. Richter (2009) High-Resolution Mid-Infrared Spectroscopy of NGC 7538 IRS 1: Probing Chemistry in a Massive Young Stellar Object. *Astrophys. J.*, **696**, 471–483.
- Mori, T. I., T. Onaka, I. Sakon, D. Ishihara, T. Shimonishi, R. Ohsawa and A. C. Bell (2014) Observational Studies on the Near-infrared Unidentified Emission Bands in Galactic H II Regions. *Astrophys. J.*, **784**, 53.
- Tachikawa, H. and T. Iyama (2015) Structures and electronic states of halogen-terminated graphene nano-flakes. *Solid State Sci.*, **50**, 91–96.
- Tachikawa, H. (2017) Hydrogen atom addition to the surface of graphene nanoflakes: A density functional theory study. *Appl. Surf. Sci.*, **396**, 1335–1342.
- Tachikawa, H. (2019) Methyl radical addition to the surface of graphene nanoflakes: A density functional theory study. *Surf. Sci.*, **679**, 196–201.
- Tachikawa, H. and T. Iyama (2019) Mechanism of Hydrogen Storage in the Graphene Nanoflake-Lithium-H₂ System. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 8709–8716.
- Tachikawa, H. and H. Kawabata (2019) Additions of fluorine atoms to the surfaces of graphene Nanoflakes: A density functional theory study. *Solid State Sci.*, **97**, 106007.