

京都大学	博士（工学）	氏名	沼口 遼平
論文題目	レイヤー積層型多孔性配位錯体が示す吸着誘起構造転移現象の機構解明		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、多孔性配位錯体(または多孔性配位高分子：PCP)が示す、ゲスト分子の吸着/脱着に伴う構造転移(ゲート吸着)現象について、分子シミュレーションを援用した自由エネルギー解析によってそのメカニズムを解明し、PCPのフレームワーク構造とゲート吸着挙動との相関関係を明らかにするとともに、その知見をもとにゲート吸着圧の温度依存性の予測手法を確立したものであって、第六章からなっている。</p> <p>第一章は序論であり、本研究の背景として、吸着誘起構造転移を生じる第三世代PCPの多様なモルフォロジーや、その応用可能性について概観している。また、現在までに報告されているゲート吸着現象のメカニズム解明を目的とした分子シミュレーションについて、その問題点を指摘し、その解決のための本論文におけるアプローチ手法、および各章の概要が述べられている。</p> <p>第二章では、レイヤー積層型PCPの必要最小限の物理的特徴を抽出したシンプルモデルを構築し、このモデルが示すゲート吸着挙動を grand canonical Monte Carlo (GCMC)シミュレーションと自由エネルギー解析によって検討している。各圧力における系の最安定構造を探索することで平衡構造転移圧を決定し、その吸着誘起構造転移が、ホストの変形に伴う系の不安定化を、分子吸着による安定化が補うことで発現することを明らかにしている。また、二つの安定状態間に存在するエネルギー障壁の高さと、系のエネルギー揺らぎの大小関係から、系が自発的に構造転移すべき圧力を決定している。さらに、この速度論的な構造転移における吸着/脱着圧の差(ヒステリシス幅)の温度依存性について検討し、温度上昇に伴って増大したヒステリシス幅がやがて減少・消失することを明らかにしている。これまで、実験によってヒステリシス幅の増大傾向のみが報告されており、その非単調な温度依存性を見出したのは本研究が初めてである。そして、PCP結晶内において協同的に構造転移するドメインの構造転移頻度を、遷移状態理論に基づく速度論的モデルによって計算している。その結果、ヒステリシス幅がドメインサイズ(PCPの柔軟性)に依存すべきことを見出し、また数桁程度の観測時間の変化では、その幅がほとんど変化しないことを明らかにしている。さらに、ドメインサイズと観測時間から、系のエネルギー揺らぎの大きさを推算可能であることが述べられている。</p> <p>第三章では、PCPのフレームワーク構造に対するゲート吸着挙動の依存性が検討されている。第二章で構築したレイヤー積層型PCPのシンプルモデルについて、初期レイヤー間隔 <math>h_0</math> と相互作用パラメータ <math>\epsilon_{ss}</math> を変化させ(レイヤー間隔を制御するピラー分子サイズおよびレイヤーを構成する分子種の変更に相当)、GCMCシミュレーションと自由エネルギー解析法により種々のモデルにおけるゲート吸着挙動を決定している。その結果、closed状態から open状態への構造転移を示す一段ゲート吸着挙動が、<math>\epsilon_{ss}</math> に依存せずに限られた <math>h_0</math> の範囲のみで発現し、平衡転移圧およびヒステリシス幅を制御する上で、<math>h_0</math> が重要な支配因子であることを明らかにしている。また、フィリング+ゲート型の吸着挙動(マイクロポアフィリング後に生じる構造転移挙動)についても、<math>\epsilon_{ss}</math> への依存性は小さく、<math>h_0</math> に大きく依存することを見出している。そして、以上の検討によって、異なるサ</p>			

イズのピラー分子を有する実在 PCP (ELM-11 および ELM-12)におけるゲート吸着挙動の差異を説明づけることに成功している。さらに、ピラー分子の先端に仮想的なばねを付加したモデル(実在 PCP のピラー分子に構造柔軟性を持たせることに相当)を構築し、上のシンプルモデルよりも圧縮弾性係数を弱めると、構造収縮転移と膨張転移からなるダブルゲート吸着挙動が発現することを見出している。以上の結果は、PCP 組成のチューニングによるゲート吸着挙動制御のための設計指針を提示するものである。

第四章では、第二章、第三章において確立した自由エネルギー解析法の実在系への応用可能性を検証するため、インターデジテート型 PCP の一種である CPL-p1 へのアルゴン吸着についての検討を行っている。ゲート吸着前後の二つの異なるアルゴン吸着構造を、実測の吸着等温線と GCMC シミュレーション結果との比較によって推定し、実測のゲート吸着圧の再現を可能とする、両構造間におけるフレームワークの自由エネルギー差  $\Delta F^{\text{host}}$  を決定している。そして、自由エネルギー解析に基づくゲート吸着圧の温度依存性の予測結果と実測値との比較を行い、本法が実在 PCP のゲート吸着挙動の予測に有効であることを明らかとしている。

第五章では、ゲート吸着挙動の温度依存性を予測可能とする熱力学モデルの構築を行っている。まず、ゲート吸着圧の対数と温度の逆数との間に直線関係 ( $\ln P$  vs.  $1/T$  プロット) が成立すべきことを見出すとともに、平衡転移圧、および自発的なゲート吸着/脱着圧のそれぞれを記述する熱力学モデルを構築し、シンプルモデルに対する分子シミュレーション(第二章)によって本モデルの妥当性を検証している。その結果、平衡転移圧の  $\ln P$  vs.  $1/T$  プロットの傾きからは構造転移エンタルピーが、自発的なゲート吸着/脱着圧からは活性化エンタルピーが得られるべきことを明らかとしている。さらに、吸着ポテンシャル理論に基づく特性曲線を応用することで、構造転移圧における吸着ポテンシャル  $A_{\text{gate}}$  の温度に対する非依存性を説明づける熱力学モデルの構築を行い、その妥当性を分子シミュレーション結果(第二章、第四章)によって検証している。この熱力学モデルは、気体を吸着状態へと圧縮する仕事 ( $\approx A_{\text{gate}}$ ) が、細孔内相互作用ポテンシャルと構造変形に要する仕事の和とバランスすべきことから導出され、また構造転移前にフレームワーク中に分子が吸着する場合には、その吸着相を構造転移後のポテンシャル場へと移す仕事をさらに考慮することで求められたものである。そして、それらポテンシャルおよび仕事が温度に対してほぼ不変であるために、温度によらず一定の  $A_{\text{gate}}$  が得られるべきことを明らかとしている。さらに、本手法によるゲート吸着圧の予測結果は、吸着密度が一定と見なせる温度範囲において誤差 10% 以下となり、高い精度を有することを確認している。

第六章は結論であり、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。