

多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

Adsorption-induced structural transition of porous coordination polymer

工学研究科化学工学専攻界面制御工学分野 田中 秀樹

【背景と目的】

Elastic Layer-Structured MOF-11 (ELM-11) と呼ばれる  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$  (bpy = 4,4'-bipyridine) は、格子状の 2D レイヤーが積層した構造を有している。この ELM-11 は 273 K において  $\text{CO}_2$  を包摂し (ELM-11 $\rightarrow$ 2 $\text{CO}_2$ )、図 1a に示すような典型的なゲート吸着等温線を示すことから、 $\text{CO}_2$  分離や吸着ヒートポンプなどへの応用が期待されている。しかし、ELM-11 は良質な単結晶を得ることが難しいために、正確な ELM-11 $\rightarrow$ 2 $\text{CO}_2$  構造は明らかとなっていなかった。そこで、既報の粉末 X 線構造解析による ELM-11 の推定構造 **1** ( $\text{CO}_2$  吸着時) [1] をもとに、分子シミュレーションを援用した粉末 X 線回折 (XRPD) パターンの Rietveld 解析によって、精密な ELM-11 $\rightarrow$ 2 $\text{CO}_2$  構造モデルを構築するとともに、 $\text{CO}_2$  吸着に誘起された ELM-11 フレームワーク構造転移についての自由エネルギー変化  $\Delta F^{\text{host}}$  の評価を行った。

【理論・自由エネルギー解析】

あるホストが、図 1a のような典型的なゲート吸着等温線を示すケースを考える。このように、バルク気相とゲスト吸着相との間に分子のやりとりがあり、かつ、ホストの体積変動が許される開いた系の自由エネルギーは osmotic 自由エネルギー ( $\Omega^{\text{OS}}$ ) と呼ばれ、以下のように表される [2]。

$$\Omega^{\text{OS}}(N, \mu, P, T) = F^{\text{host}}(N, V, T) + PV + \Omega^{\text{guest}}(\mu, V, T) \quad (1)$$

ここで、 $N$  はホストの構成原子数、 $\mu$  はバルク気相 (吸着相) の化学ポテンシャル、 $P$  は  $\mu$  に対応するバルク気相の圧力 (その他の外力はゼロとする)、 $T$  は温度、 $F^{\text{host}}$  はホストのヘルムホルツ自由エネルギー、 $V$  はホストの体積、 $\Omega^{\text{guest}}$  はゲストのグランドポテンシャルである。この自由エネルギー  $\Omega^{\text{OS}}$  は、ゲート吸着が生じる化学ポテンシャル  $\mu_e$  において、不連続点を有している (図 1b)。ここで、ホストのゲートが閉じた状態を  $i$ 、ゲートが開いた状態を  $k$  とし、それぞれの状態におけるホスト構成原子の位置座標  $\mathbf{q}_i^N$  および  $\mathbf{q}_k^N$  は、化学ポテンシャルに依存をせず、不変であると仮定をする。このように仮想的な各状態についての系の自由エネルギー  $\Omega_i^{\text{OS}}$  および  $\Omega_k^{\text{OS}}$  は、図 1b に示すようになり、両者は  $\mu_e$  において交差している。すなわち、この交点は、二つの異なる相の自由エネルギーが等しい平衡転移点である。この構造転移についての系の自由エネルギー変化は、

$$\begin{aligned} & \Omega_k^{\text{OS}}(N, \mu, P, T) - \Omega_i^{\text{OS}}(N, \mu, P, T) \\ &= F_k^{\text{host}}(N, V_k, T) - F_i^{\text{host}}(N, V_i, T) + P(V_k - V_i) \\ & \quad - \Omega_k^{\text{guest}}(\mu, V_k, T) - \Omega_i^{\text{guest}}(\mu, V_i, T) \end{aligned} \quad (2)$$

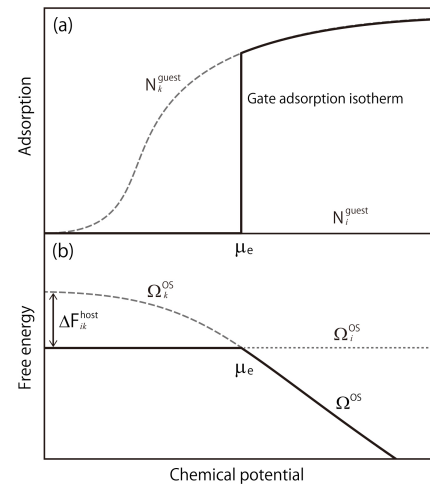


図 1 (a) 典型的なゲート吸着等温線と仮想吸着等温線、(b) 系の自由エネルギー

であり、これを $\mu$ の関数として以下のように表すこととする。

$$\Delta\Omega_{ik}^{\text{OS}}(\mu) = \Delta F_{ik}^{\text{host}} + P(\mu)\Delta V_{ik} - \Delta\Omega_{ik}^{\text{guest}}(\mu) \quad (3)$$

### 【結果・考察】

本研究における自由エネルギー解析のスキームは以下の通りである。(i) 構造 **1** について DFT 計算(GGA/PBE/DNP, DMol<sup>3</sup>)を行い、ELM-11 の原子部分電荷 $\{q_m\}$  ( $m$ : 原子種)を決定する。(ii) ELM-11 のフレームワークについては、 $\{q_m\}$ を用いたクーロンポテンシャルおよび Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルに基づく UFF 力場 ( $\{\sigma_{\text{UFF}, m}\}, \{\gamma\alpha_{\text{UFF}, m}\}$ )を仮定し、また、CO<sub>2</sub>については Chen らのモデル[2]を用いたグランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)法によって、温度 273 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線  $N^{\text{guest}}$  を計算する。但し、 $N^{\text{guest}}$  と実験による CO<sub>2</sub> 吸着等温線が一致するように、エネルギーパラメーター $\alpha_{\text{UFF}}$ を係数 $\gamma$ によって補正する。さらに、**1**のフレームワーク中の CO<sub>2</sub>分子の配置を決定することで、**1**→2CO<sub>2</sub>構造モデルを得る。(iii)  $\{q_m\}, \{\sigma_{\text{UFF}, m}\}$  および  $\{\gamma\alpha_{\text{UFF}, m}\}$ を用いたカノニカル MC 法により **1**→2CO<sub>2</sub>構造を緩和させ、安定な **2**→2CO<sub>2</sub>構造を得る。(iv) **2**→2CO<sub>2</sub>を初期構造モデルとして、XRPD パターンの Rietveld 解析による構造精密化を行い、**3**→2CO<sub>2</sub>構造を得る。(v) **3**について、手順(i)および(ii)を再度実施し、 $\{q_m\}, N^{\text{guest}}$  および $\gamma$ を更新する。(vi) 式(3)に基づく自由エネルギー解析によって $\Delta F^{\text{host}}$ を評価する。

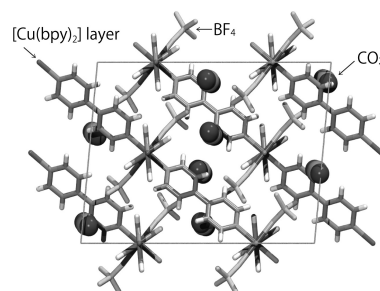


図2 分子シミュレーションを援用した Rietveld 解析により決定された ELM-11→2CO<sub>2</sub>の構造

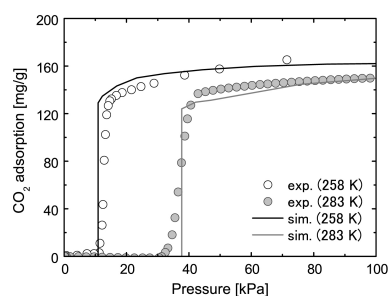


図3 ELM-11 への CO<sub>2</sub> 吸着等温線 (258 K および 283 K)

まず、手順(iv)での Rietveld 解析における  $R$  因子は、 $R_{\text{wp}} = 2.32\%$  となり、高精度な ELM-11→2CO<sub>2</sub> 構造を得ることに成功した(図2)。これは、分子シミュレーションを援用することで、適切な初期構造モデル(**2**→2CO<sub>2</sub>)の構築が可能となったことが大きく寄与をしている。また、手順(v)によって $\alpha = 0.74$ 、また、手順(vi)によって $\Delta F^{\text{host}} = 12.21 \text{ kJ/mol}$  ( $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2$  当たり)を得た。ここで、比較的狭い温度領域において、得られた $\Delta F^{\text{host}}$ の温度依存性を無視することができるとするならば、式(3)に基づいて他の温度における構造転移点( $\mu_e$ )を予測することが可能となるはずである。つまり、得られた構造 **3** を用い、温度 258 K および 283 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線  $N^{\text{guest}}$  を GCMC 法によって計算し、各温度における $\mu_e$ を予測したところ、実験結果と良好に一致することが明らかとなった(図3)。

### 【発表論文】

H. Tanaka et al., *J. Phys. Chem. C*, submitted.

### 【参考論文】

- [1] A. Kondo et al., *Nano Lett.* **6**, 2581 (2006).
- [2] F.-X. Coudert et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14294 (2008).
- [3] Y. F. Chen et al., *J. Phys. Chem. C* **114**, 6602 (2010).