

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 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$ ($\text{bpy} = 4,4'$ -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 CO_2 を包摂し (ELM-11 $\rightarrow$ 2 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、 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 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** (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 CO_2 構造モデルを構築するとともに、 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 ΔF^{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 (Ω^{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、 μ はバルク気相 (吸着相) の化学ポテンシャル、 P は μ 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^{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、 Ω^{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 Ω^{OS} は、ゲート吸着が生じる化学ポテンシャル μ_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 Ω_i^{OS} および Ω_k^{OS} は、図 1b に示すようになり、両者は μ_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、

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

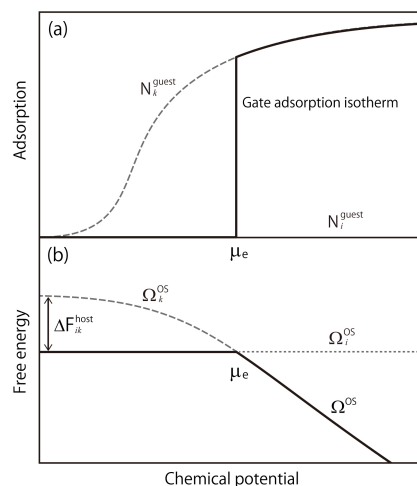


図 1 (a) 典型的なゲート吸着等温線と仮想吸着等温線、(b) 系の自由エネルギー

であり,これを μ 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, DMol³) 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 ($\{\sigma_{\text{UFF}, m}\}, \{\gamma_{\text{UFF}, m}\}$) を仮定し, また, CO₂ 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 CO₂ 吸着等温線 N^{guest} を計算する. 但し, N^{guest} と実験による CO₂ 吸着等温線が一致するように, エネルギーパラメーター ϵ_{UFF} を係数 γ によって補正する. さらに, **1** のフレームワーク中の CO₂ 分子の配置を決定することで, **1**→2CO₂ 構造モデルを得る. (iii) $\{q_m\}, \{\sigma_{\text{UFF}, m}\}$ および $\{\gamma_{\text{UFF}, m}\}$ を用いたカノニカル MC 法により **1**→2CO₂ 構造を緩和させ, 安定な **2**→2CO₂ 構造を得る. (iv) **2**→2CO₂ 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**→2CO₂ 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 γ 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 ΔF^{host} を評価する.

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→2CO₂ 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**→2CO₂)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 $\Delta F^{\text{host}} = 12.21$ kJ/mol (Cu(bpy)₂(BF₄)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 ΔF^{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(μ_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 CO₂ 吸着等温線 N^{guest} を GCMC 法によって計算し, 各温度における μ_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).

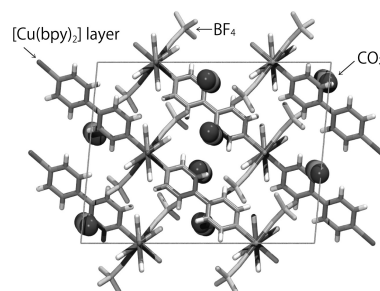


図 2 分子シミュレーションを援用した Rietveld 解析により決定された ELM-11→2CO₂ の構造

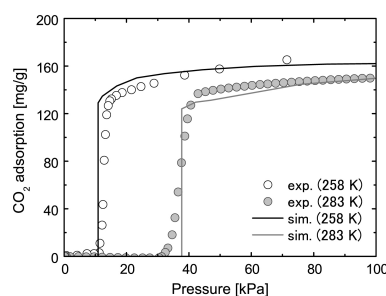


図 3 ELM-11 への CO₂ 吸着等温線 (258 K および 283 K)