

多能性細孔物質の深化

Development of multifunctional porous materials

京都大学 物質-細胞統合システム拠点 北川グループ 日下 心平

【研究成果概要】

多孔性材料は古代エジプトの時代(活性炭)から現代まで(ゼオライトなど)に至る長きにわたって人類の生活に不可欠なものとして利用されてきた。もし、活性炭やゼオライトが担ってきた貯蔵、分離、変換などの機能について、それらを凌駕する、もしくは全く新しい多孔性機能を有する材料が創製されれば、人類の生活に革新的な変化をもたらす事が期待される。そのためには、微少空間を持つ物質の合成、構造、性質についての新しいサイエンスの開拓が必要である。

我々は、有機配位子と金属イオンが自己組織化プロセスによって組み上がる結晶性の多孔体:多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer:PCP)を足場として、多様な機能空間のデザインを試み、新現象・新機能の探索を行っている。PCP はその骨格構造に均一な細孔(直径数 Å~数 nm)を有し、そこへ様々な気体分子を吸着させ取り込むことができる。さらに、一部の PCP は、ガス吸着に伴い結晶格子が変形する「ソフトな」挙動を見せる。この結晶格子の変形はガス種選択的に起こり、通常、ある一定のガス圧力以上になると急激に格子が変形(開孔)し吸着が起こる。この現象は「ゲート型吸着」と呼ばれている。

既にあらゆる種類の PCP が開発され、多様なガ斯特異的ゲート吸着が報告されているが、そのメカニズムはそれぞれ異なる。種々のゲート型吸着メカニズムを理解するためには、格子変形に伴うエネルギーと、ガス吸着による安定化エネルギー(吸着エネルギー)の両者を考慮する必要がある。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、PCP の結晶構造を基にしてガス分子の吸着サイトを予測し、ゲート開閉前後のエネルギー変化とガス吸着エネルギーの計算を行った。

あるゲート型吸着を示す PCP について、Material Studio の DMol³ パッケージを用いた密度汎関数法(LDA, VWN)による構造最適化、続いて Adsorption Locator パッケージを用いた Simulated-Annealing 法によるガス吸着サイトのモンテカルロ探索を行った。得られたガス吸着状態の構造を基に、一点計算(GGA, PBE)によりエネルギーを求め、PCP の構造変形にまつわるエネルギーと、吸着エネルギーの関係を明らかにした。これらの結果から、PCP の構造変形に伴うエネルギーはガス吸着エネルギーにより補填され、システム全体としての見かけの吸着エネルギーは非常に小さく抑えられていることが明らかとなった。この知見は、PCP への選択的吸脱着を利用した将来のガス分離技術開発において、分離プロセス全体のエネルギーコストを下げるための有用な知見となる。

【発表論文】

N. Hosono, S. Kusaka, S. Kitagawa, *in preparation*.