

分子シミュレーションによる多孔性金属錯体への 水素分子吸着機構の研究

(産総研・計算科学)

齊藤大明, 都築誠二, ○三上益弘

【序】 多孔性金属錯体(CPL-1,CPL-4,CPL-5)¹⁾は、ピラードレイヤー構造を持ち、実用的な条件下で水素分子を吸脱着できる材料として注目されているが、その吸着機構の詳細は不明である。そこで、本研究では、高精度分子軌道法計算を用いて、水素分子と多孔性錯体骨格の分子間作用ポテンシャル関数を求め、グランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)法により多孔性錯体内における水素分子の吸着量と吸着サイトを調べた。

【計算方法】

(1)分子間相互作用の評価：多孔性金属錯体は、図1に示すようにピラー分子(pyz, azpy, dpe)とレイヤー分子(Cu(pzdc))からなる。単位構造を表すモデル分子(図2参照)を構築し、モデル分子と水素分子の二量体の非経験的分子軌道法計算を行い、超分子法で分子間相互作用エネルギーを求めた。モデル分子については、MP2/6-311G**計算により構造最適化して用いた。BSSEは、Counterpoise法で補正した。pyz-

H₂についてはMP2/aug-cc-pVTZ, azpy-H₂とdpe-H₂についてはMP2/aug-cc-pVDZレベルで計算を行った。計算には、Gaussian03を用いた。CGMC法で用いるポテンシャル関数には、OPLS-AAを用いた。その原子電荷は、静電ポテンシャルフィッティング法(Merz-Kollman法)を用いて求めた。水素分子のモデルとして、四重極子²⁾を採用した。

(2)吸着シミュレーション：グランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)法を用いた。

多孔性金属錯体の単位セルを6×2×3個集め

た系を基本セルとし、多孔性金属錯体分子と水素分子は剛体分子としてあつかった。静電相互作用の計算にはエバルト法を用い、実空間のカットオフ距離は12Åとした。また、系の温度を100K, 248K, 298K, 348Kの4点、系の化学ポテンシャルを -20.8kJ/mol~-0.8KJ/molの間の13点の組み合わせた値を用いてCGMCシミュレーションを行った。

【結果】

(1)ピラー分子と水素分子の分子間相互作用：MO計算の結果から分散力が主要な分子間引力相互作用であり、pyzの六員環の平面と水素分子が垂直にある配置の相互作用エネルギーは、平行にある配置よりも低いことが分かった。六員環中のN原子は強く負に帯電するため、平行配置の場合には、水素分子の配向により静電相互作用が変化し、全体のエネルギーが大きく変化することがわかった。azpy, dpeについては、六員環との相互作用は、水素分子が垂直でも

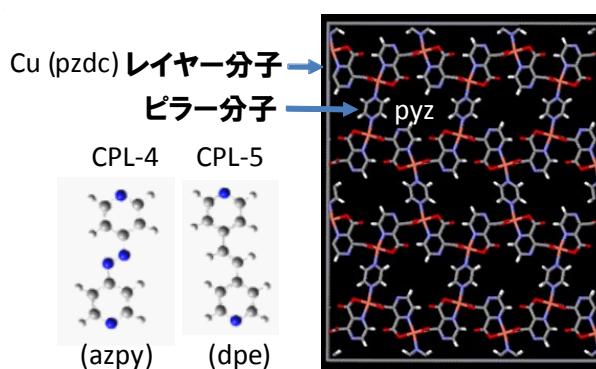


図1. 多孔性金属錯体:CPL-1の結晶構造. ピラー分子をそれぞれ, azpyにするとCPL-4, dpeにするとCPL-5になる。

水平でも相互作用に大きな違いは見られないが, azpyのN=N部位, 及びdpeのHC=CH部位と水素分子の相互作用は水素分子の配向により異なった. これは, N=Nに比べ, HC=CHの電荷分布は複雑で, 水素分子の四重極子との相互作用は配向依存性が強くなることに起因する.

(2)レイヤー分子と水素分子の相互作用 : Cu(pzdc)とH₂の分子間引力相互作用は水素分子の配向に依存しない分散力の他に四重極子-点電荷の静電相互作用が加わり, 強い水素分子配向依存性が見られた. 水素分子は, 図2に示した配置の時に最も低い相互作用エネルギーを持つ. この配置は, X線構造解析の結果³⁾から推定されている水素分子の吸着サイトと一致した.

(3)分子吸着量と吸着機構 : 表1には, 298KにおけるGCMC法から得られた吸着量を示した. 30MPaでの計算値は, CPL-1, 4, 5ともに実験値と良く一致した.

図3には, 100K, 10MPaにおけるCPL-1への水素分子吸着の様子を示した. 水素分子は, 空孔のコーナにあたるCu-Oのサイトに吸着し, GCMC法でもX線構造解析の結果が再現された. また, 図4には, 100Kにおける低圧と高圧条件下でのCPL-4への水素分子吸着の様子を示した. 低圧では, Cu-Oサイトに吸着し, 圧力を上昇に伴いこれらのサイトが満たされると, 高圧下ではピラー分子の近くに吸着し, 飽和状態に達することが分かった. また, 吸着サイトは主に6つの領域に分布することが分かった. CPL-5も同様の吸着機構に従い水素分子を吸着することが分かった. このように低温条件下では, 多孔性金属錯体による水素分子吸着は分子間相互作用エネルギーに強く支配されており, 水素分子は, Cu-Oサイトおよびピラー分子と強く相互作用することが明らかになった.

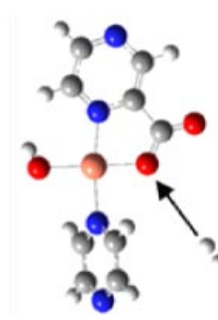


図2. CPL-1のモデル分子と水素分子の最安定配置. 四配位の原子は銅, その両端は酸素, 上下は窒素

表1. 多孔性金属錯体への水素分子吸着量(mass%)

	10MPa	20MPa	30MPa
CPL-1	0.166	0.259	0.319
CPL-4	0.397	0.630	0.783
CPL-5	0.376	0.603	0.754

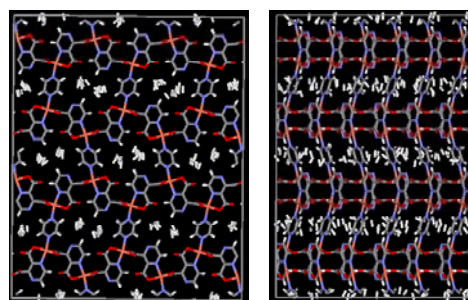


図3. CPL-1への水素分子吸着の様子. 左図はab面, 右図はbc面である.

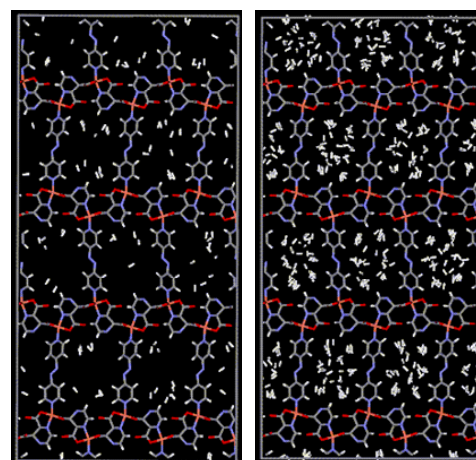


図4. CPL-4 への水素分子の吸着の様子. 左図は0.0337MPa, 右図は10MPa.

【文献】

- 1)S. Kitagawa et al. *Angew. Chem. Int.* **43**, 2334(2004).
- 2)D. Marx et al. *Phys Rev. A* **45**, 8968(1992).
- 3)Y. Kubota et al. *Angew. Chem. Int.* **44**, 920(2005).