

## 分子吸蔵用多孔性材料の設計に関する

## モンテカルロ・シミュレーション研究

(熊本大院自然科学) ○井手 誠・杉本 学

**【諸言】** 近年水素分子などの分子吸蔵材料として配位高分子あるいは Metal-Organic Frameworks (MOF) と呼ばれる多孔性材料の開発が活発に行われている。MOF は金属イオンと有機配位子から構成されるため、設計の自由度が高いという特徴がある。この特徴を生かし、合理的に分子設計を行うためには、細孔の形状や細孔内表面と気体分子間の相互作用が気体分子の吸蔵パターンにどのような影響を与えるかを理解する必要があると思われる。今回我々は、多孔性材料を設計する上で有用な指導原理を明らかにする目的で、細孔の形状及び表面-分子相互作用と気体分子の吸蔵状態の相関を調べるモンテカルロ・シミュレーションを行った。

**【計算方法】** NVTアンサンブルによるモンテカルロ・シミュレーションを行った。気体分子間及び表面と気体分子の間には Lennard-Jones ポテンシャルで表現される van der Waals 相互作用 ( $V_{vdw}$ )

$$V_{vdw} = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

が働くとともに、クーロン相互作用 ( $V_c$ ) が働くものとした。すなわち、表面-分子相互作用のポテンシャル関数は

$$V_{gs} = V_{vdw} + xV_c \quad (\text{ただし } V_c = q_g q_s / r_{gs})$$

とした。ここで、気体分子と表面原子の間の相互作用強度を変化させることを目的として、 $V_c$  の寄与は重み因子  $x$  によって調整できるものとした。ポテンシャルのカットオフ距離は  $14.67 \text{ \AA}$  とした。

このシミュレーションでは、一辺が  $29.34 \text{ \AA}$  のセル内に気体分子が封入されたモデルを検討した。表面原子は図1のように多孔性物質の骨格構造を表現するようにフレーム状とした。周期境界条件を考慮し、三次元ナノ細孔のモデルとした。表面原子は金原子、気体分子としてはプロパン分子を想定し、Pu ら[1]により決定されたポテンシャルパラメーター ( $\epsilon, \sigma$ ) を用いた。なお、プロパン分子は球体分子として粗視化されている。セル内の分子数は常温常圧でのプロパンの密度から算出した。

本計算では、気体分子と吸着サイトとの相互作用強度を変化させたシミュレーションを行うとともに、相互作用強度の異なる吸着サイトが共存する場合についても検討を行った。

**【結果と考察】** 細孔を構成するフレームワーク上の全サイトと気体分子との相互作用強度が均一である場合のスナップショットを図2(a)に示す。(以下に示す図は図1のシミュレーション・セルのZ軸方向から見たものである。) ここでは  $x = 0.001, 0.050$  の場合を例として示す。表面-分子相互作用が

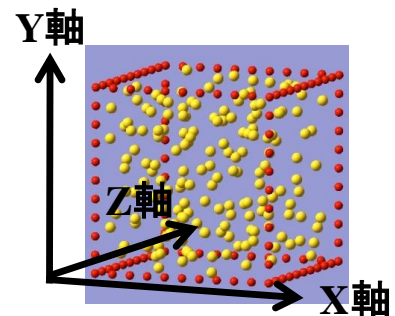


図1. 表面原子をフレーム状に配列したシミュレーション・セル

弱い場合 ( $x = 0.001$  の場合) には気体分子が細孔内にランダムに存在する結果となった。これに対して、 $x$  の値を大きくして相互作用を強めた結果 ( $x = 0.050$  の場合)、気体分子が細孔内のコーナー部分に引き寄せられることがわかる。これは、相互作用がある程度強くなるとコーナー部分において複数の表面原子と相互作用が有効に働くためであると考えられる。この場合での気体1分子あたりのポテンシャルエネルギーを評価したところ、 $-344.9 \text{ kJ/mol}$  と計算され

た。ポテンシャル関数から見積もった気体1分子あたりのポテンシャルエネルギーは $-18.3 \text{ kJ/mol}$  である。このため、コーナー部分への局在化は多体相互作用によるものと言える。

吸着サイトの位置によって相互作用強度が異なる場合の計算結果を図2(b)、(c)に示す。ここで、図中の枠内のサイトについては  $x = 0.001$  または  $x = 0.050$  とし、それ以外のサイトでは  $x = 0.0$  とした。以下では、相互作用の強い前者のサイトをSサイト、後者をWサイトと呼ぶことにする。図2(b)上段の結果から、Sサイトをコーナー部分に配置した場合でも、吸着サイトとの相互作用があまり強くなければ、気体分子は細孔内にランダムに存在することが分かる。一方、相互作用が  $x = 0.050$  と強くなると、気体分子が細孔内のコーナー部分に引き寄せられることが分かる。セル内のボイドの大きさは、図2(a)の場合と同程度である。従って、相互作用が十分強い場合、吸着サイトがフレームワーク全体に分布していなくても、細孔内のコーナー部分に局在化させることができると思われる。Sサイトをフレームワークの中央に配置しところ、 $x = 0.050$  の場合には図2(b)と同様にコーナー部分に気体分子が局在化する傾向が見られた(図2(c))。ただし局在化の度合いは図2(b)の場合に比べて弱い。従って、高密度に分子吸蔵を行うためには、気体分子と強く相互作用するサイトをフレームワークの連結部位に導入することが望ましいと考えられる。

連結部位において強く吸着するサイトがどの程度多く存在する必要があるかを調べるため、Sサイトでの表面-分子相互作用( $x$ )の値を0.050に固定し、その数を変化させた(図3)。Sサイトがフレームの連結部分にある場合(図3(a))、Sサイトの数が増加するにつれて気体分子がコーナー部分により強く局在化することがわかる。Sサイトをフレームのセンター部分に導入する場合は(図3(b))、Sサイトの占有率がかなり高くなると同様の局在状態が得られない。従って、強く相互作用する吸着サイトはフレームワークの連結部位に導入し、その数(相互作用領域の大きさ)はできる限り多い(大きい)方が望ましい。

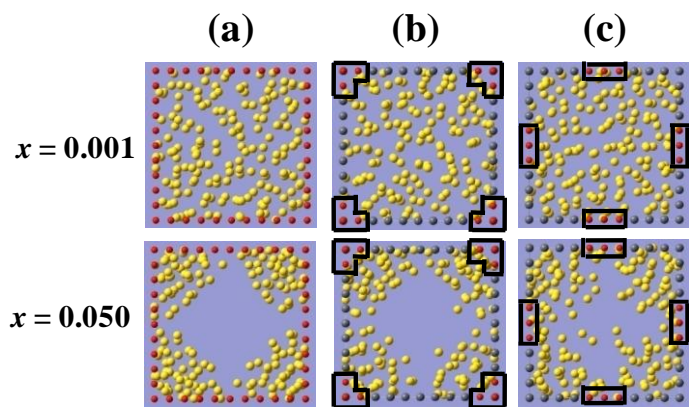


図2. Sサイトの位置と相互作用の強さによる吸着構造の違い。 $x$  の値は(a)の表面原子の値および(b)、(c)において枠で囲まれた部分(Sサイト)の値を示す。(b)(c)では枠外のサイトにおける  $x$  の値は0.0である。

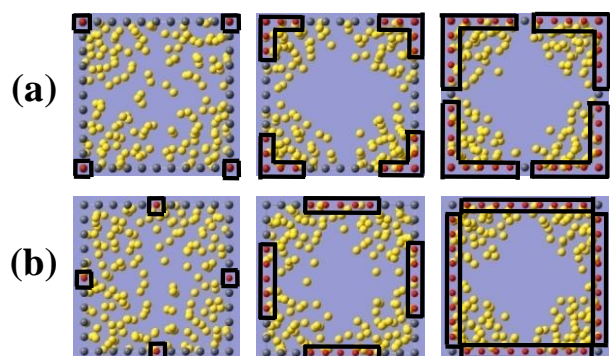


図3. Sサイトの位置と数に伴う吸着構造。枠で囲んだサイト(Sサイト)では  $x = 0.050$  であり、それ以外のサイト(Wサイト)では  $x = 0.0$  である。