1D15

第一原理計算による導電性多孔質配位高分子の設計

(京大院・理[1], JST-CREST[2])
○小松 徳太郎[1], テイラー ジャレド M.[1,2], 杉浦 佑[1], 北川 宏[1,2]

Design of conducting porous coordination polymer based on first-principles calculations

(Graduate School of Science, Kyoto University[1], JST-CREST[2]) ○Tokutaro Komatsu[1], Jared M. Taylor[1,2], Tasuku Sugiura[1], and Hiroshi Kitagawa[1,2]

【序】

多孔質配位高分子(PCP)は、金属イオンが多官能配位子で三次元的に架橋された結晶性材料であり、設計性の高いナノスケールの細孔を有する。PCP は、ガス貯蔵材料[1]、分離材料[2]、触媒[3]をはじめとする応用が期待され、精力的に研究されてきたが、電気伝導度は最も高いもので 10^{-2} S・cm^{-1} オーダーである[4]。一方で、細孔を有しない配位高分子、あるいは 1 次元/2 次元架橋配位高分子の場合、1 S・cm^{-1} 以上の高い電気伝導度を示すものもいくつか報告されている[5]。PCP の電気伝導を妨げる要因を特定し、ドーピングにより高い電気伝導度を示す PCP の設計指針を得るため、第一原理計算による電子構造解析を行った。

【モデルと計算方法】

CASTEP ver. 7 [6]を使用して、平面波を基底関数とする密度汎関数法計算を行った。PBE 交換相関汎関数[7]とウルトラソフト擬ポテンシャル[8]を用い、構造最適化の際の平面波のカットオフエネルギーは 300 eV、シングルポイント計算の場合は 380 eV とした。
計算対象とした PCP の結晶構造を図 1 に示す。金属イオンと配位子の置換、および水素の付加には Materials Studio を用いた。
構造最適化に際して、スピン配置または配位子の置換基が対称性を低下させる場合を除いて、結晶構造解析で報告されている対称性を保存した。また、格子定数も最適化した。

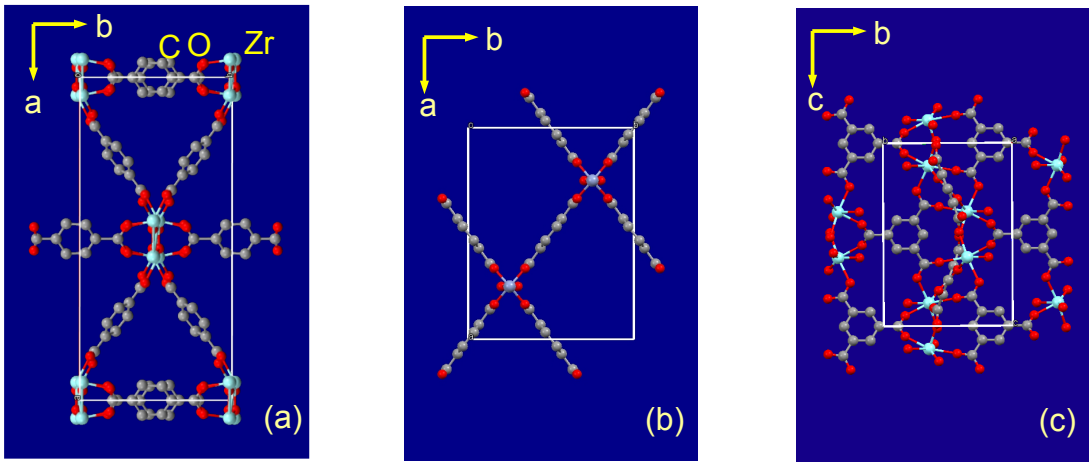

図 1: 計算対象とした多孔質配位高分子の結晶構造。(a) MIL-140A、(b) MIL-53、(c) MOF-76。金属イオンはそれぞれ Zr^{4+}、Cr^{3+}、Y^{3+}である。

【結果と考察】
計算対象としたPCPはいずれも、伝導バンドおよび価電子バンドのバンド幅が0.2 eV以下だった。従って、ドーピングや光照射によりキャリアを生成しても、局在化してしまい、電気伝導にほとんど寄与しないと予想される。
バンド幅が狭い原因は、配位子と金属イオンのフロンティア軌道レベル差にあることが分かった。以下、MIL-140Aを例として説明する。図2に示すように、価電子バンドの上部は主に配位子の酸素とπ軌道からなっており、中心金属であるZr^{4+}の成分はほとんど含まれていない。同様に、伝導バンドの下端は1.5 – 2 eVにあり、配位子のπ*軌道で構成されている。一方、Zr^{4+}の4d軌道は3 – 4.5 eVにあり、配位子のπ*軌道より約1eV高いレベルにあるため、混成して幅広い伝導バンドを形成することができない。従って、MIL-140Aに導電性を付与するためには、よりLUMOレベルの高い配位子を用いるか、Zr^{4+}より深い空軌道レベルをもつ金属イオンを用いれば良いと考えられる。
当日は、価数の等しい金属イオンおよび配位子で置換した効果についても報告する。

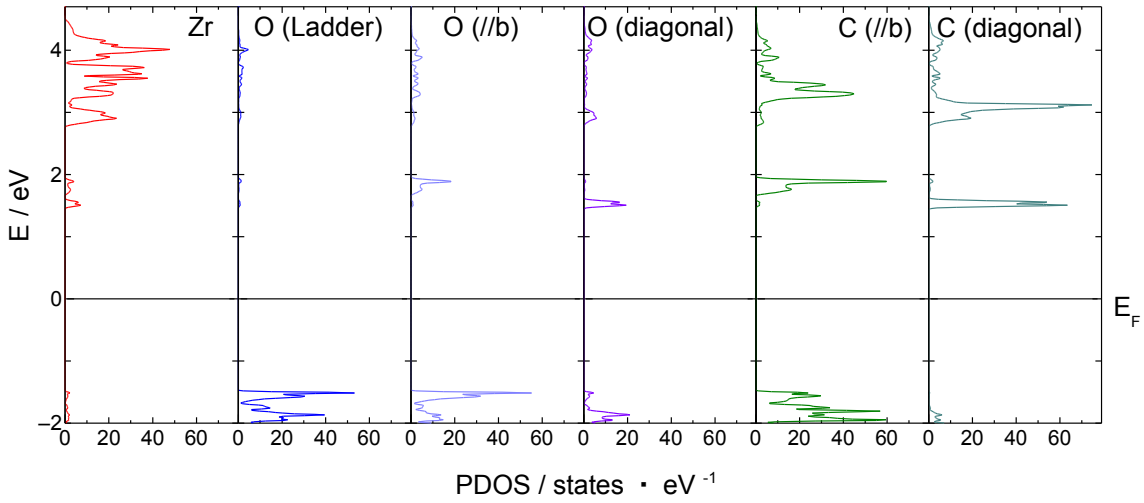

図2:MIL-140Aの部分状態密度。左から順に、Zr、Zrをc軸方向に梯子状に架橋している酸素、b軸方向と[1 1 0]方向に架橋しているテレフタル酸の酸素、および炭素の寄与。

【参考文献】

[1] (a) Rowsell, J.L.C. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670. (b) Matsuda, R. *et al.*, *Nature* **2005**, *436*, 238. (c) Chen, B. *et al.*, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8209.
[2] (a) Tanaka, D. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3914. (b) Ma, S. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4130. (c) Maji, T. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3269.
[3] (a) Maggard, P.A. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2553. (b) Wu, C.D. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940. (c)Kitaura, R. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684. (d) Seo, J.S. *et al.*, *Nature* **2000**, *404*, 982.
[4] (a) Kobayashi, Y. *et al.*, *Chem. Mater.* **2010**, *22,* 4120. (b) Talin, A.A. *et al.*, *Science* **2014**, *343*, 66.
[5] (a) Givaja, G. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 115. (b) Kambe, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357. (c) Huang, X. *et al.*, DOI: 10.1038/ncomms8408
[6] Clark, S. J. *et al.*, *Z. Kristall.* **2005**, *220*, 567.
[7] Perdew, J.P. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
[8] Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B*, **1998**, *41*, 7892.