

配位高分子 CPL1 結晶における酸素吸蔵に関する理論的研究

(名大院情報科学¹, 京大院工²) ○人見晴子¹, 太田雄介¹, 長岡正隆¹, 松田亮太郎², 北川進²

【序】近年、新規に合成された金属-有機マイクロ孔材料(metal-organic microporous materials, MOMs)に対して科学的興味を持たれている[1, 2]。特に多孔性配位高分子CPL1 ($[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ (pzdc: ピラジン-2,3-ジカルボン酸、pyz: ピラジン))に吸蔵された気体酸素分子は、細孔中で二分子並行配列し一次元ラダー構造を形成していることが実験的に観測されており、これまでに無い酸素固体材料として、基礎物性研究に大きな進歩を齎すことが期待されている。そこで本研究は、理論計算を用いて、酸素分子吸蔵後のCPL1のミクロスコピックな特性を調査解明することを目的として、まず平面波基底の電子状態計算により、X線構造解析で得たCPL1とCPL1·2O₂の結晶構造を計算化学的に求め、次いで*ab initio*分子軌道法(MO)計算[3]から再調製した有効ポテンシャルパラメータを用いて、CPL1·2O₂中の酸素分子吸蔵状態の分子力学(MM)的構造最適化を実行した。さらにグラウンドカノニカルモンテカルロ(GCMC)シミュレーションを実行し、吸着曲線などの結果を実験的に観測された酸素吸蔵過程と比較検討して考察する。

【計算方法】CPL1 およびCPL1·2O₂結晶構造について、CASTEPを用いた平面波基底密度汎関数法(計算条件: 局所密度近似(LDA/CA-PZ)、ウルトラソフト擬ポテンシャル法使用、BrillouinゾーンのサンプルにはMonkhorst-Packの*k*点メッシュ(4x1x2)を使用、エネルギーカットオフ 300eV、エネルギーと力の収束値はそれぞれ 2.0×10^{-5} eV、 5.0×10^{-2} eV/Å)で、三次元周期境界条件下での構造最適化計算を実行した。更に、CPL1·2O₂について、Universal Force Field (UFF) [4]を基本に、*ab initio*MO法計算の結果[3]を基に、酸素分子に三つの有効点電荷を割り当てて再調製した力場パラメータ[5]を用いて、分子力場による部分構造最適化、及びGCMCシミュレーションを行った。

【結果と検討】まずCPL1とCPL1·2O₂の結晶構造については、それぞれ格子定数 $a=4.850\text{\AA}$ 、 $b=19.51\text{\AA}$ 、 $c=11.74\text{\AA}$ 、 $\beta=102.9\text{deg}$. (CPL1)、 $a=4.874\text{\AA}$ 、 $b=20.06\text{\AA}$ 、 $c=11.13\text{\AA}$ 、 $\beta=100.9\text{deg}$. (CPL1·2O₂)という最適化構造が得られた(図1)。これらは実験値 $a=4.693\text{\AA}$ 、 $b=19.85\text{\AA}$ 、 $c=11.10\text{\AA}$ 、 $\beta=96.90\text{deg}$.(CPL1)、 $a=4.688\text{\AA}$ 、 $b=20.44\text{\AA}$ 、 $c=10.95\text{\AA}$ 、 $\beta=96.95\text{deg}$. (CPL1·2O₂)を良く再現している[1]。またCPL1·2O₂について、*a*軸方向に対する酸素分子の傾斜角は約5.66deg.と求まり、実験値11.8deg. [1]とほど良い一致を見せた。

次に、分子力場を用いたCPL1·2O₂の構造最適化のために、酸素分子二量体のポテンシャル曲線に関するデータ[3]を用いてフィッティングを実行した。その結果、酸素分子二量体のLJパラメータについて、解離エネルギー $D_{o-o}=0.118\text{kcal/mol}$ 、平衡核間距離 $R_{o-o}^e=3.172\text{\AA}$ 、及び有効

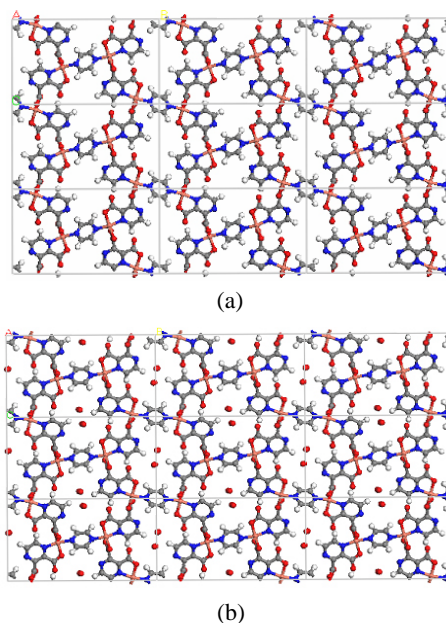


図1 電子状態計算で得た結晶構造(*a*軸方向)(a)CPL1、(b)CPL1·2O₂(単斜晶系、空間群 $P2_1/c$ (no. 14)).

点電荷 $q_o=-0.223e$ を得た。なお、酸素分子を中性に保つため酸素分子の軸中心にも有効点電荷 $q_s=0.446e$ を割り当てた。このフィッティングにより算出した有効点電荷の値は、MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31+G(d)理論レベルでの*ab initio*MO法計算によって得た四極子テンソルから導出される有効点電荷の値、 $q_o=-0.253e$ と良い一致を示している。こうして再調整したパラメータとUFF[4]を用いて、CPL1骨格を固定した状態、即ち酸素分子のみがフレキシブルな状態で、CPL1·2O₂のMM的構造最適化を行った。図2に、*c*軸方向から見たCPL1·2O₂の最適化構造(図2(a))と、X線構造解析から得られた構造(図2(b))とを示した。互いによく一致していることが判る。

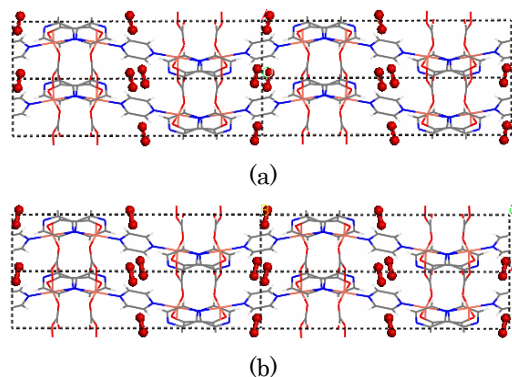


図2 (a) CPL1·2O₂ 最適化構造、(b)X線構造解析による構造(実験条件: 80kPa/O₂ gas、90K) .

さらに、上記の分子力場を用いて行ったGCMC

シミュレーションによって得られた酸素分子の吸着構造CPL1·2O₂について、各々の結晶軸方向から見た構造を図3に示した。計算条件は圧力 80kPa/O₂ gas、温度 90Kである。比較のため図3右下にX線構造解析から得られた吸着構造(*a*軸方向)も掲げた。本シミュレーションは、ピーナツ形状で示した酸素分子が二分子並行で細孔内に吸蔵されることを示し、実験結果(図3右下) [1]を良く再現できたと考えられる。

このように、再調整した力場パラメータを用いた分子力場によるCPL1·2O₂のMM的構造最適化とGCMCシミュレーションとが、それぞれ実験事実をよく再現したことから、CPL1·2O₂系のモデル化には酸素分子に四極子テンソルを再現する有効点電荷を割り当てることが本質的であると考えられる。当日は、CPL1骨格構造の一部をフレキシブルにして行った分子力場によるCPL1·2O₂の構造最適化計算、及び更なるGCMCシミュレーションの結果・考察等も報告する予定である。

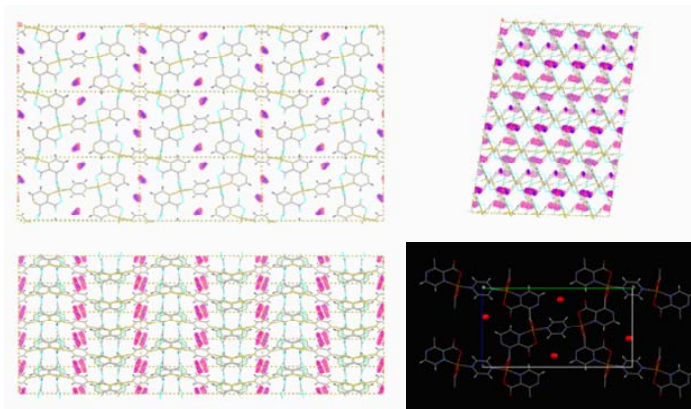


図3 GCMCシミュレーションによる酸素分子吸着構造(計算条件: 80kPa/O₂ gas、90K) (左上: *a*軸方向、右上: *b*軸方向、左下: *c*軸方向、右下: 実験結果(*a*軸方向)) .

【参考文献】

- [1] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata and M. Takata, *Science* **298** (2002) 2358.
- [2] A. Nakamura, N. Ueyama and K Yamaguchi, Eds., *Organometallic Conjugation* (Springer, 2002, Berlin).
- [3] B. Bussery-Honvault, V. Veyret, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 3243
- [4](a) A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10024; (b) C. J. Casewit, K. S. Colwell and A. K. Rappé, *ibid.*, **114** (1992) 10035; (c) *ibid.*, **114** (1992) 10046.
- [5] H. Hitomi, Y. Ohta, M. Nagaoka, R. Matsuda and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, to be submitted.