

特別寄稿 1

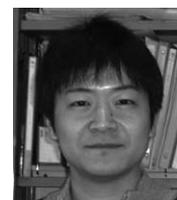
# 量子揺らぎを考慮したナノ吸蔵空間への水素吸蔵機構・拡散過程に関する分子論的解明



横浜市立大学大学院生命  
ナノシステム科学研究科  
教授 立川 仁典  
たちかわ まさのり



横浜市立大学大学院生命  
ナノシステム科学研究科  
教授 高見澤 聡  
たかみざわ さとし



横浜市立大学大学院生命  
ナノシステム科学研究科  
助教 北 幸海  
きた ゆきうみ

## 1. はじめに

水素エネルギー技術の問題は人類の将来に関わる重要な課題であり、水素を高密度に吸蔵する材料の開発が望まれている。水素はガス状ではエネルギー密度が極端に低い、高濃度貯蔵手法の開拓が重要である。安定に水素を貯蔵できる水素吸蔵材料(水素吸蔵合金など)では、吸脱着時の大きな発熱を補う多量の熱供給が必要であり、また可逆性の悪さや吸蔵材料の劣化など、いくつかの問題点がある。

近年、高見澤らが合成した多孔質単結晶  $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$  ( $\text{bza} = \text{benzoate}$ ,  $\text{pyz} = \text{pyrazine}$ )<sup>1)</sup> は、柔軟性と結晶性を併せ持つ単結晶ガス吸着剤である。その構造の理想性・厳密性・純粋性・積算性・周期性・異方性・光透過性などの特性により、新しい多孔質材料として機能開拓が期待されている。

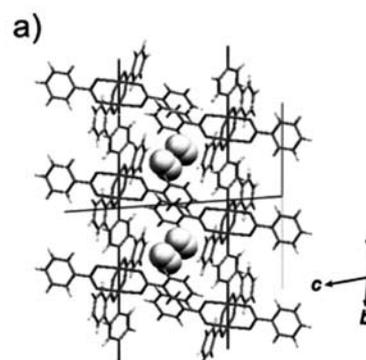
本研究では、ナノ吸蔵空間への水素吸蔵機構・拡散過程の分子レベルでの解明を目指し、この多孔質単結晶  $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$  に着目して、理論計算と実験科学を駆使した研究を行った。具体的には、実験科学から、水素吸着状態の単結晶 X 線構造解析による厳密構造決定の結果を報告する。また最近得られた水素ガス拡散特性についての実験成果についても併せて紹介する。理論計算からは、最近我々が提案した、水素原子核の量子揺らぎを取り込むことのできる新しい第一原理多成分分子軌道法<sup>2)</sup>を紹介する。本結晶系のような大規模系に適用するための改良方法、および分子・電子レベルでの具体的な計算例を紹介した後、水素吸着状態の結果を報告する。

## 2. 多孔質単結晶 $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$

### 2. 1. 単結晶 X 線構造解析による水素分子吸着構造

多孔質固体を用いる物理吸着手法では、吸着相互作用が弱く熱の出入りは小さくなる。そのため材料へのダメージも僅かになるので、高い可逆性と繰り返し特性が期待できる。さらに物理吸着では、目的の気体分子サイズと同程度の細孔径で最も深いポテンシャル場を提供しうる。実際、水素分子径  $2.4 \text{ \AA}$  は安息香酸ピラジン錯体の最も狭い部位の細孔径と同程度であり、ホスト-ゲスト相互作用がより顕著に吸着挙動に現れてくる可能性がある。また、狭い細孔はゲスト拡散を困難にして吸着を阻害してしまう対立関係にあるが、柔軟性の高い有機骨格を有する多孔質固体では、細孔を形成する有機部分の運動が可能であり、きわめて狭い細孔でも分子運動によってゲスト拡散が促進される。

図 1 に、77 K における (a) 単結晶 X 線構造解析の結果と (b) 水素ガスの吸着等温線を示す<sup>3)</sup>。単結晶 X 線構造解析の結果から、この状態では安息香酸に挟まれたわずかな空間に、弱くコンタクトした水素分子が二量体を形成していた。吸着等温線では二段階の吸着挙動が見られ、100 ~ 300 mmHg の平坦部は水素を二分子吸着した安定吸着状態の存在を示唆している。構造柔軟性を持つ結晶内微小空間による吸着状態の安定化によって、水素の様な僅少な質量のガスを高密度に吸着できる可能性が示唆された。



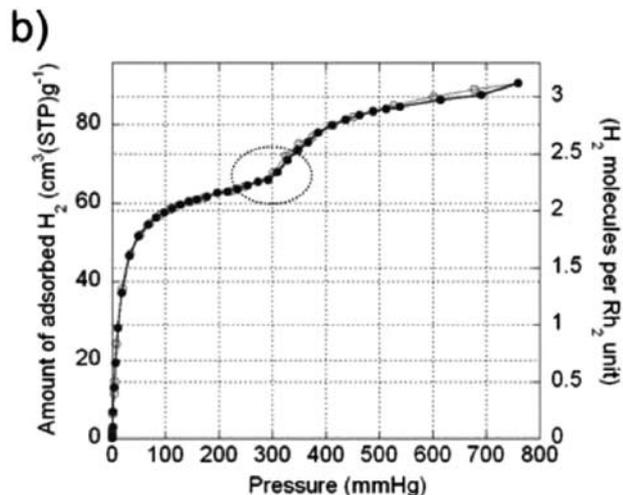


図1 (a) Crystal structure of  $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n \cdot 2(\text{H}_2)$  at 90K and (b)  $\text{H}_2$  adsorption isotherm at 77K. The circle in (a) indicates the first stable state with adsorbing two  $\text{H}_2$  molecules per  $\text{Rh}_2$  unit.

## 2. 2. ガス拡散を促進する新しい機構

図1に示した結晶構造および吸着等温線からは、平衡状態の情報が得られた。一方で、これまでに固体構造柔軟性がどのようにガス拡散を促進しているかは不明であった。そこでガス拡散機構を調べるために、図2に示す固体NMR測定を実施した。図2(a)-(c)から、本結晶内部でベンゼン環の高速フリップ運動(室温で2.5MHz)が明らかになった<sup>4)</sup>。このベンゼン環は結晶内部で細孔壁を形成しているため、図2(d)に示すような、あたかも回転ドアのように結晶内部に取込まれたゲストの拡散を促進する機構を強く示唆するものである。きわめて狭い結晶内部空間でガスが拡散する機構を説明するために、以前、ホスト骨格の局所運動に伴う surface motion transfer 機構が提案されたが<sup>5)</sup>、結晶構造解析では全く異常は観測されなかった。そのため、重水素化試料を用いた今回の固体NMR測定は、実験的にとらえた初めてのものであると言えよう。一方、ピラジンの2,3位にメチル基とエチル基を導入した誘導体では、細孔構造が消失し、平均で10nm程度離れた孤立空隙間をガスがホッピングしてスムーズに拡散する挙動が明らかになっている。これは、少なくとも10nmの中距離以上の分子協同的なホスト骨格運動を考慮すべき事象であり、有機骨格を有する多孔質固体では、ガス拡散を司る複合的な機構があるのかもしれない<sup>6)</sup>。

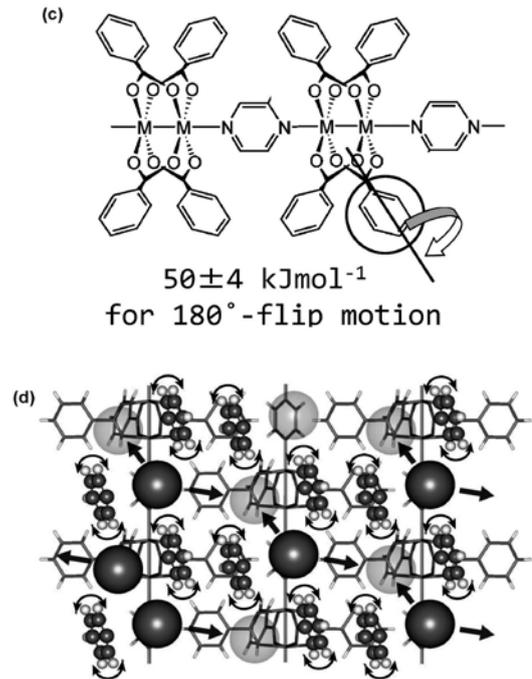
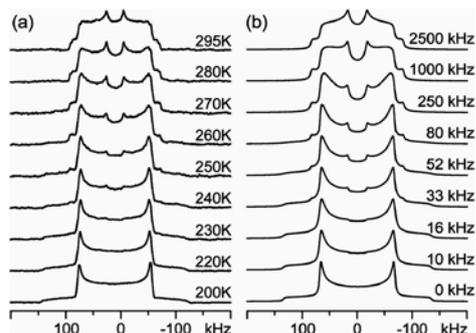


図2  $^2\text{H}$  NMR spectrum of phenyl-deuterated  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{D}_5)_4(\text{pyz})]_n$  of (a) observed and (b) simulated signals. Schematic illustrations of elucidated local motion for (c) benzene flip and (d) surface motion transfer.

## 2. 3. 異方的ガス透過特性

結晶内部空間を利用するガス貯蔵材料では、結晶の持つ対称性とガス拡散挙動の幾何的相関が強く表れるものと期待できる。これはアモルファス材料や粉末結晶では決して観測されることのない単結晶材料に潜在する本質的な特性であり、今後のガス貯蔵材の高次機能化に繋がる学術的意義がある。小さな有効断面積しかないガスの拡散では、わずかな固体構造欠陥が大きく拡散に影響することが知られており、単結晶のガス透過特性は最も理想的な観測系であると考えられる。膜透過分離は省エネルギー、省スペース、省コストの優れた分離手法であり、単結晶  $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$  をそのまま膜として用いる手法を試みたところ、ガス異方的透過挙動の厳密観測に成功した<sup>7)</sup>。

チャンネル方向およびチャンネル方向に垂直に配向させた単結晶膜の様々なガス透過測定結果を図3に示す。チャンネルに垂直な方向はガスバリア特性が見られたが、チャンネル方向にはスムーズなガス透過が見られた。これは、結晶中での異方的なガス透過挙動を明確に観測した初めての実験結果である。チャンネル方向への透過特性は、図中のプロットで示すクヌーセン拡散モデルでよく再現できる。クヌーセンモデルは普通1nm～50nmほどの径を持つ細孔中でのガス拡散を説明するもので、結晶構造で示されている細孔径(狭いところで2Å、広いところで4Å)においては、異常に大きな拡散特性を発現している。これはガス透過結晶膜として有用な特性であり、前項で示した

結晶構造の柔軟性によるものと思われる。ガス分子のサイズと同程度の細孔径を持ち、結晶の高い秩序性を併せ持つ結晶材料では、高いガス分離特性が期待できる。実際、特に水素と二酸化炭素の透過が著しく大きく、一方で一酸化炭素やメタンガスでは小さく、高いガス選択特性が明らかになった。これは、水蒸気改質ガスから水素を分離する材料に適した特性である。

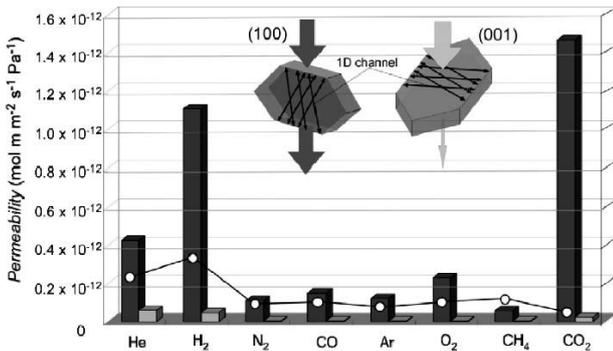


図3 Gas permeability of  $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{py}_2)]_n$  at 293 K. Running along the channel (left bar) and perpendicular to the channel (right bar). Inset plots are calculated permeability based on the Knudsen diffusion model.

### 3. 第一原理多成分分子軌道法

#### 3.1. 第一原理多成分分子軌道法の理論

第一原理多成分分子軌道 (*ab initio* multi-component molecular orbital, MC\_MO) 法<sup>2)</sup> は、従来電子に適用していた分子軌道 (一電子軌道) の概念を、電子だけでなく、プロトンのような質量の軽い粒子 (ミューオン・陽電子といった多成分系にも可能) にも拡張させた手法である。従来の分子軌道法では、電子のみを量子力学的に取り扱うが、核は点電荷としてしか扱えない。一方、以下に述べるように、多成分分子軌道法では核自身の量子揺らぎも柔軟に表現することができる。

プロトンを量子力学的に取り扱う場合のハミルトニアンは、原子単位を用いると (1) 式ようになる。

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{p=1}^{N_p} \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{p=1}^{N_p} \sum_{q>p}^{N_p} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{r_{ip}} \quad \dots (1)$$

ここで添え字  $i$  ( $j$ ),  $p$  ( $q$ ) はそれぞれ量子力学的に取り扱う電子とプロトンを表し、添え字  $A$  は点電荷として扱う原子核を表す。  $Z_A$  は  $A$  番目の原子核の電荷を、  $M_p$  は  $p$  番目の量子的に扱う粒子の質量を、  $r_{ij}$ ,  $r_{iA}$  等は各粒子間の距離を表す。

平均場近似 (Hartree-Fock, HF) 法では、全波動関数を電子波動関数とプロトン波動関数の積で表し、一粒子

軌道に関する汎関数変分を施すことにより、通常分子軌道法と同様に多成分系 Hartree-Fock (MC\_HF) 法を導くことができる。電子とプロトンに関する一粒子 Fock 方程式は、(2) (3) 式のように表される。

$$f^e(\mathbf{r}_e) = h^e(\mathbf{r}_e) + \sum_{i=1}^{N_e} [J_i(\mathbf{r}_e) - K_i(\mathbf{r}_e)] - \sum_{p=1}^{N_p} J_p(\mathbf{r}_e), \quad \dots (2)$$

$$f^p(\mathbf{r}_p) = h^p(\mathbf{r}_p) + \sum_{p=1}^{N_p} [J_p(\mathbf{r}_p) - K_p(\mathbf{r}_p)] - \sum_{i=1}^{N_e} J_i(\mathbf{r}_p), \quad \dots (3)$$

電子とプロトンに対して基底関数を導入すると、多成分系 Roothaan 方程式が得られる。その行列方程式を繰り返し解くことにより、エネルギーと波動関数を求めることができる。

本手法は平均場近似を用いた一粒子近似に基づいた表式をしているので、多体効果を取り込むには、従来の分子軌道法で構築された電子相関理論を適用することが可能となる。多成分分子軌道法で多体効果を取り込むためには、電子相関だけでなく、プロトン-電子相関といった興味深い異種粒子間の相関を考慮しなければならない。著者は既に摂動法や、変分法に基づく配置間相互作用法を駆使することにより、振動・電子励起状態を同時に求め<sup>8)</sup>、さまざまな水素結合系の同位体効果の解析<sup>9)</sup>を行ってきた。

#### 3.2. 水素分子

本手法を用いて、水素分子の同位体 ( $\text{H}_2$ , HD,  $\text{D}_2$ ) に適用した結果を図4に示す。平均核間距離は、 $\text{H}_2$ , HD,  $\text{D}_2$  に従いポテンシャルの非調和性により短くなっており、それぞれ実験値と比較して良い一致を示していることがわかる。また H/D といった同位体の違いにより核 (プロトン、デューترون) 密度が変化することで、電子密度にも違いが現れることが解った。興味深いことに、HD 分子においては、Dの方がHに比べて、若干マイナス電荷を帯びるため、僅かではあるが双極子モーメントが発生した。我々の手法で得た双極子モーメントの値も、実験値と良い一致を示した。

このように、電子だけでなく核自身の量子揺らぎも考慮することで、従来の第一原理計算だけでは解析困難な H/D 同位体効果も、実験値を良く再現することが可能となることが解った<sup>10)</sup>。

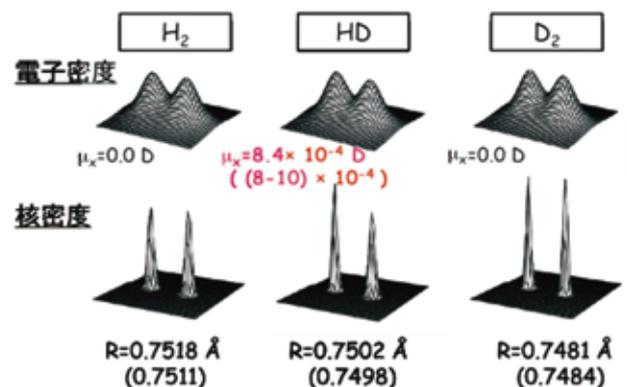


図4 Electronic and nuclear distributions of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub> molecules obtained with multi-component molecular orbital (MC\_MO) method. Dipole moments ( $\mu$ , unit in Debye) and average distances (R, unit in Å) are also shown. The values in parentheses are the corresponding experimental values.

### 3. 3. 水素結合系強誘電体の H/D 同位体効果

結晶中に水素結合を持つ強誘電体、反強誘電体の多くは、水素を重水素に置換することにより、構造相転移温度が著しく上昇することが古くから知られている<sup>11)</sup>。KHS と呼ばれる K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> においては相転移が観測されないのに対し、重水素化した K<sub>3</sub>D(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (DKHS) では 87K で相転移が観測される。この機構に関しては、古くから数多くの仕事が報告されており<sup>12)</sup>、市川らの幾何学的同位体効果<sup>13)</sup>、野田らの X 線精密解析による水素・重水素に属する電子数の違い<sup>14)</sup>も報告されている。しかしながら未だ統一の見解は得られていないため、我々の手法を用いて、この問題に取り組んだ<sup>15)</sup>。

計算対象としたクラスターモデルを図5に示す。プロトンとデュートロンに置換すると質量が重くなることにより、原子核自身の波動関数が収縮する。この原子核の収縮に伴い、DKHS の D 付近の電荷密度は KHS の H 付近の電荷密度よりも大きくなった。この計算結果は、野田らの実験結果を支持するものである。一方、重水素化に伴い、酸素原子間距離が長くなるという計算結果も得られたが、これは市川の結果を支持するものとなった。

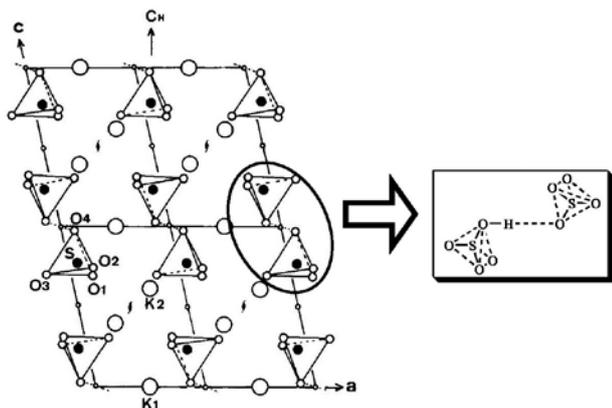


図5 Cluster model for KHS.

KHS と DKHS のプロトンとデュートロンの位置に対するエネルギー変化を、断熱ポテンシャルと併せて図6に示す。原子核の運動を考慮していない断熱ポテンシャルは、二重井戸型になった。プロトンとデュートロンの量子効果を考慮することで、DKHS の有効ポテンシャルは二重井戸型のままだが、KHS では一重井戸型になった。この結果は、KHS では相転移は現れないが、重水素化された DKHS では、障壁を越える温度で構造相転移が生じることを意味する。

以上の結果より、原子核の質量が二倍になることにより、まず核自身の量子的広がりが収縮する。そして電子状態、骨格構造の緩和が引き起こされ、図6のような劇的な有効ポテンシャルの変化が生じた結論できよう。核の量子効果を考慮することで、初めて電子状態、骨格構造の同位体効果を統一的に表現し、有効ポテンシャルを通して H/D の劇的な変化を再現することに成功した<sup>15)</sup>。

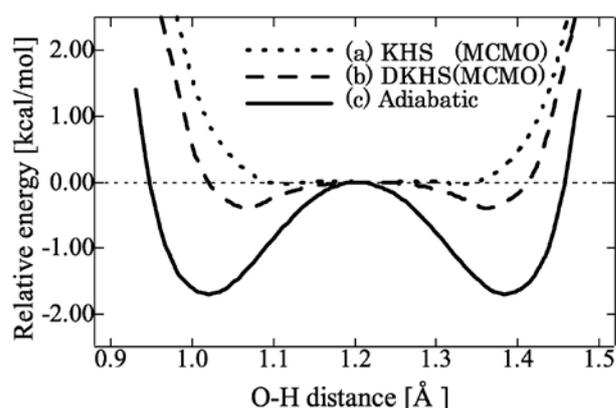


図6 Effective potentials for (a) KHS and (b) DKHS, and (c) corresponding adiabatic potential.

### 3. 4. 多孔質単結晶 [Rh(II)<sub>2</sub>(bza)<sub>4</sub>(pyz)]<sub>n</sub> への水素吸蔵状態

多孔質単結晶 [Rh(II)<sub>2</sub>(bza)<sub>4</sub>(pyz)]<sub>n</sub> への水素吸蔵状態を計算した結果を報告する。具体的計算には、図7に示すような吸蔵サイトを構成する、結晶の一部を切り出したクラスターモデルを用いた。計算コストを下げるため、Rh に対しては有効内殻ポテンシャル LANL2DZ を用いた。具体的には、Rh(II) の内殻に相当する [1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>] 電子をポテンシャルで置き換え、valence 電子である [4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>7</sup>] のみを露に取り扱った。吸蔵サイト近傍の二つの benzoate、二つの pyrazine、H<sub>2</sub> 二量体には 6-311G(d,p) 基底を、それ以外には 3-21G 基底を用いた。原子数は 160 原子、露に取り扱う電子数は 744 である。

骨格構造を X 線の実測値で固定し、本手法を用いて最も安定な H<sub>2</sub> 二量体の吸蔵サイトを探索した。その結果を図7に示す。X 線で予測された吸蔵サイトとは厳密には異なったものの、安息香酸に挟まれた空間に水素分子が吸蔵されている様子が解る。吸蔵エネルギーを計算したところ 0.6 kcal/mol となり、非常に弱い物理吸着により吸蔵していることが解った。さらに H<sub>2</sub> 二量体に対する、吸蔵サイト付近のポテンシャルを計算したところ、非常に平坦であることが解った。それに伴い、プロトン自身の量子的な広がりが大きくなることが確認できた。

さらに同位体効果を解析するために D<sub>2</sub> 分子の吸蔵も計算したが、大きな違いは得られなかった。一方、片方の水素を同位体置換した HD 分子を吸蔵させた計算を実施したところ、吸蔵エネルギーが 0.9 kcal/mol となり、1.5

倍程大きくなることがわかった。これは、先に述べた HD 分子の僅かな双極子モーメントのためと考えられる。

現状では図 7 に示す安定構造しか求まっていないが、このように小さな吸蔵エネルギーと吸蔵サイト付近のポテンシャルの平坦さを考えると、 $H_2$  二量体は結晶内を容易に拡散できることが推測される。現在、そのような拡散過程を詳細に調べるために、分子間力の記述の改善や周期系モデルの構築も含めた、量子ダイナミクスの実践している。

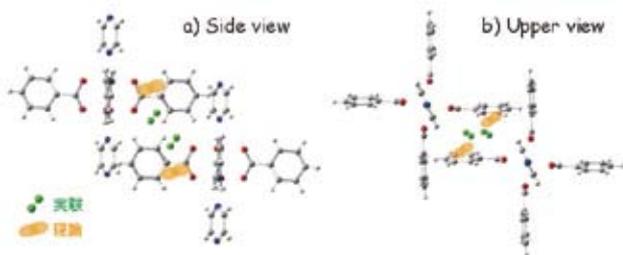


図 7 Optimized structures of  $[Rh(II)_2(bza)_4(py)z]_n \cdot 2(H_2)$  with multi-component molecular orbital (MC-MO) method. (a) Side and (b) upper views are shown.

#### 4. おわりに

本研究では、ナノ吸蔵空間への水素吸蔵機構・拡散過程の分子論的解明を目指し、多孔質単結晶  $[Rh(II)_2(bza)_4(py)z]_n$  への水素吸蔵状態に関して、理論計算と実験科学を駆使した研究を実施した。実験科学からは、単結晶 X 線構造解析により水素吸着状態の多孔質単結晶の厳密構造決定を行い、弱くコンタクトした水素分子二量体が安息香酸に挟まれた空間に吸蔵していることが解った。固体 NMR 測定により、ガス拡散においては結晶内部でベンゼン環の高速フリップ運動が重要であることを明らかとした。さらに理論計算からは、水素原子核の量子揺らぎを取り込むことのできる新しい第一原理多成分分子軌道計算を実施することで、安息香酸に挟まれた空間に水素分子が吸蔵され、プロトン自身の量子的な拡がりが必要であることが解った。

本研究成果は、産業応用性の高いガス吸着現象と高い厳密性をもつ超分子化学概念の融合を誘発し、厳密な構造解析を基盤とし、近い将来ホスト-ゲスト概念に基づいてガス吸着現象を探究する際に役立つ指針を示すものと考えられる。現在、理論計算においては、拡散に対する量子ダイナミクスの実践、実験科学においては、さらなる中性子線回折実験や固体 NMR でのアプローチを行っているところである。

また本研究成果は理論・実験双方の協奏的アプローチの有効性を示し、これからの厳密な分子デザインに基づくガス貯蔵材料の開発に貢献するための第一歩であったものと確信している。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2007 年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

#### — 参考文献 —

- 1) S. Takamizawa, E. Nakata, H. Yokoyama, K. Mochizuki, and W. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4331 (2003), S. Takamizawa, E. Nakata, and T. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1368 (2004).
- 2) M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki, and K. Iguchi, *Int. J. Quantum Chem.* 70, 49 (1998) M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* 290, 437 (1998), T. Udagawa and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* 125, 244105 (2006).
- 3) S. Takamizawa and E. Nakata, *CrystEngComm*, 7, 476 (2005).
- 4) S. Takamizawa, E. Nakata, T. Akatsuka, R. Miyake, H. Takeuchi, G. Maruta, S. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 3783 (2010).
- 5) S. Takamizawa, E. Nakata, T. Saito, *CrystEngComm*, 6, 39 (2004).
- 6) S. Takamizawa, M. Kohbara, *Dalton Trans.*, 3640 (2007).
- 7) S. Takamizawa, Y. Takasaki, R. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2862 (2010).
- 8) M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* 360, 494 (2002).
- 9) M. Tachikawa, *Mol. Phys.* 100, 881 (2002).
- 10) T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.* 128, 164118 (2008).
- 11) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 7th edition", John Wiley & Sons, Inc. (1998).
- 12) J.C. Slater, *J. Chem. Phys.* 9, 16 (1941), R. Blinc, *J. Phys. Chem. Solid.* 13, 204 (1960), M. Tokunaga and T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.* 35, 581 (1966), M. Tokunaga and T. Matsubara, *Ferroelectrics*, 72, 175 (1987).
- 13) M. Ichikawa and K. Motida, *Phys. Rev. B* 36, 874 (1987).
- 14) Y. Noda and H. Kasatani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 60, 13 (1991).
- 15) M. Tachikawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, H. Kasatani, and K. Deguchi, *Ferroelectrics*, 268, 3 (2002), M. Tachikawa, *Integrated Ferroelectrics*, 100, 72 (2008).