

配位高分子結晶のマイクロ孔でのガス分子集積とその構造直接観測

北浦 良^a, 松田 亮太郎^a, 北川 進^a, 小林 達生^b, 鈴木 恵美^b, 久保田 佳基^a,
高田 昌樹^d

^a 京都大学大学院・工学研究科, ^b 大阪大学・極限科学研究センター, ^c 大阪女子大学・理学部, ^d 名古屋大学大学院・工学研究科

背景

マイクロ孔では、細孔サイズが分子数個程度であり、相対する細孔壁の影響が強く現れるようになる。このためファンデルワールス力のような弱い相互作用であっても、相対する細孔壁のポテンシャルが重なり合い深いポテンシャル場を形成する。分子はこの強いポテンシャルを感じながら、制限された空間にできるだけ多く詰まろうとするため、バルクの状態とは異なる特異的な凝集状態を作りやすくなる。特に配位高分子の細孔構造は非常に均一性に優れ、細孔の形も他の多孔性物質では実現しにくい低次元（一次元チャンネルなど）のものが多し。このような特殊なナノ空間に、強いポテンシャルを受けながら分子が充填するときは、バルクの流体には見られない特異な凝集状態が期待される。我々はこれまでに酸素分子をマイクロ孔中に1次元に配列させ、その構造解析に成功している。また磁気挙動やラマン測定の結果から細孔中の酸素分子ダイマーはお互いに非常に強い相互作用を示す事を明らか

にしている(図1)。このことは酸素分子が基底状態で $S = 1$ のスピンを有していることが大きく関連していると思われるが定かではない。スピンを持たないガス分子や四重極子を持つガス分子を同じマイクロ孔に吸着させるとどのような配列をするか、どんな物性を示すかということは非常に興味深いことである。

実験

本研究では、 4×6 Åの一次元細孔を持つ多孔性配位高分子(CPL-1)を用い、細孔中に吸着した、窒素、二酸化炭素、メタンをシンクロトロン光源を用いたin situ粉末X線回

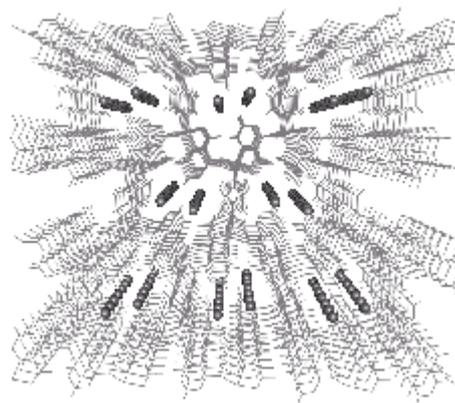


図1. MEM/Rietveld 法により決定した CPL-1 および吸着した酸素分子の構造

折測定によって直接観測を試みた。

結果及び考察

吸着ガスを室温での飽和蒸気圧のおよそ8割の圧力で導入し、順次冷却しながら粉末X線回折測定を行った。すべてのガス分子で劇的なパターンの変化が観測され、ガス分子吸着後の回折パターンをMEM/Rietveld法によって解析することにより、すべてのガス分子の吸着状態の構造を決定することに成功した (図2)。

細孔中では、すべてのガス分子が酸素分子と同様1次元に配列していることが明らかとなった。その一方、ガス分子の配向は酸素分子ではチャンネル方向に対して平行であったが、窒素分子では18.6度、二酸化炭素分子では39.8度傾いて配向していた。酸素分子と窒素分子は同じ二原子分子であり、ほぼ同じ分子サイズであるのにその配向の仕方が異なっていたことは興味深い。このことは、酸素分子が細孔中で反強磁性ダイマーを形成することで二分子が平行に配列しているのに対して、窒素分子はそのようなスピンの基づくダイマーを形成することが出来ないことによるものと考えられる。また窒素原子は四重極子を有しており、図2のように分子の片方の端が他方の分子の中心にくるように配向すると、その相互作用が有効に働くことも傾いて配向したことの要因と考えられる。二酸化炭素についても同様に大きな四重極子を有しており同様の効果の結果チャンネル方向に対して傾いているものと考えられる。いずれにしても、吸着のエネルギーに対して弱い、磁気

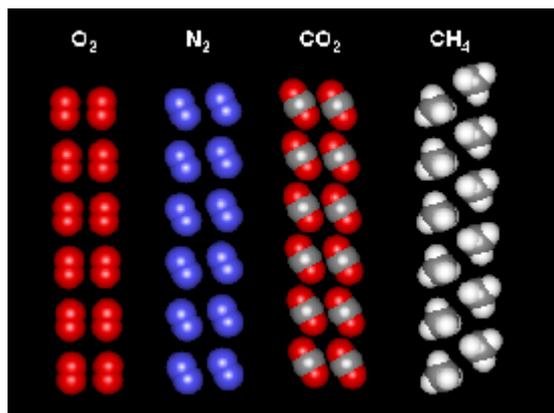


図2. CPL-1 のマイクロ孔中で1次元に配列したガス分子

的な相互作用や、四重極子相互作用のような弱い相互作用の違いによって、細孔中での配向を制御できる事が明らかとなった。また吸着したガス分子のラマン測定を行なった結果、90Kにおける吸着酸素のビブロンラマンシフトは、2GPaにおける固体 α -酸素と同程度の値を示し、吸着窒素原子のそれは5GPaであった。この結果はナノ細孔中において吸着原子が強くコンファインメントを受けていることを示すものであり、吸着分子の配向はより固体的な状態でのものであると考えられる。

今後の課題

配位高分子は多様な細孔を構築できる。サイズや形状や性質の異なった細孔ではそのナノ空間中で分子の集積状態は変化し、それに応じた特異的な新しい物性発現が期待される。この点から、様々な配位高分子を用いて、ガス分子を配列させ、その物性解明を行う必要がある。

発表論文

R. Kitaura, S. Kitagawa *et al.*, *Science* **298**, 2358-2361 (2002).