

放射光粉末回折法による 多孔性材料のガス分子吸着構造解析

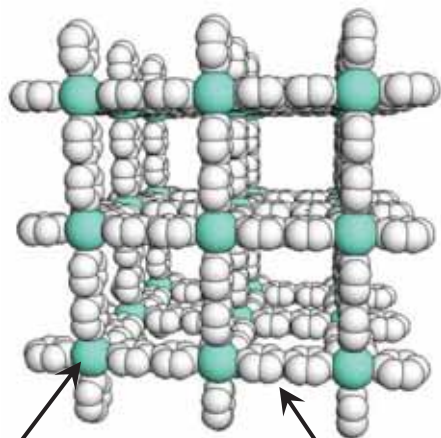
大阪府立大学 理学系研究科 物理科学専攻 久保田 佳基

kubotay@p.s.osakafu-u.ac.jp

本日の講演の内容

1. 多孔性配位高分子とガス吸着
2. 粉末回折データのガス吸着その場測定
3. 多孔性配位高分子のガス吸着構造解析
4. ナノ細孔に吸着した酸素分子の磁性
5. ガス吸着過程の観測
6. ガス吸着ダイナミクス研究のための時間分解測定

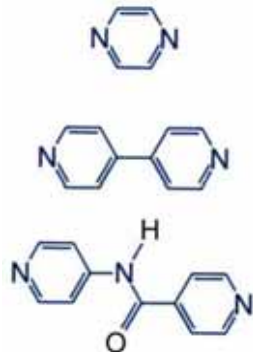
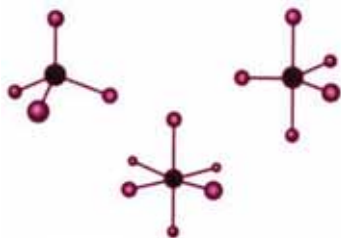
多孔性配位高分子 × Porous Coordination Polymer (PCP) 多孔性金属錯体 Metal-Organic Framework (MOF)



- ・ 高い規則性を持つナノ細孔
- ・ 高い設計性
- ・ 柔軟な骨格構造
- ・ 大きな細孔表面積 数百~4500m²g⁻¹
- ・ 常温・常圧で合成
- ・ 軽量

金属イオン

有機配位子

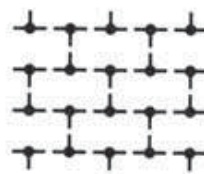


配位数
配位の方向性

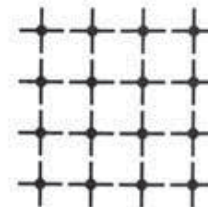
形, 大きさ,
機能の多様性



Brick



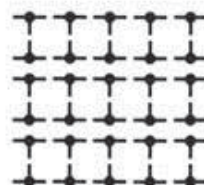
Sheet



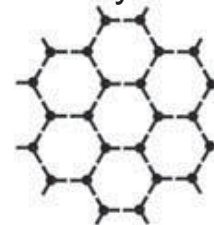
Herringbone



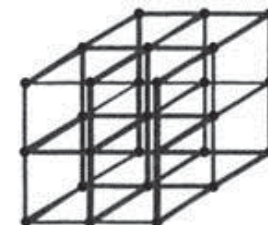
Ladder



Honeycomb

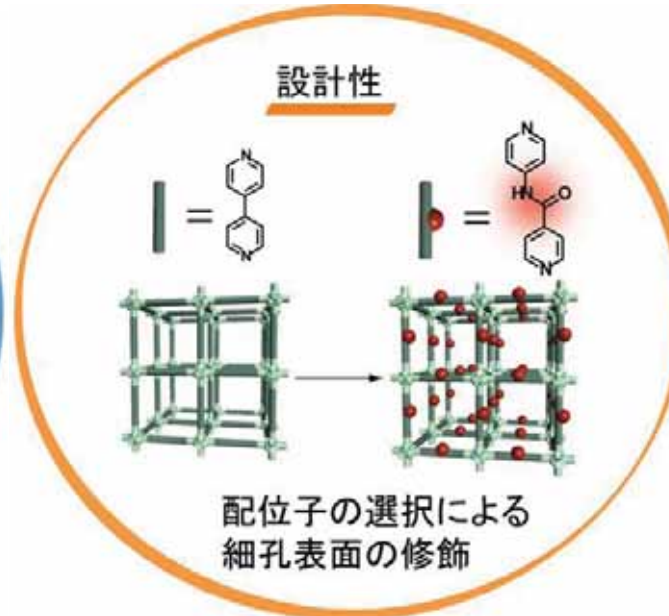
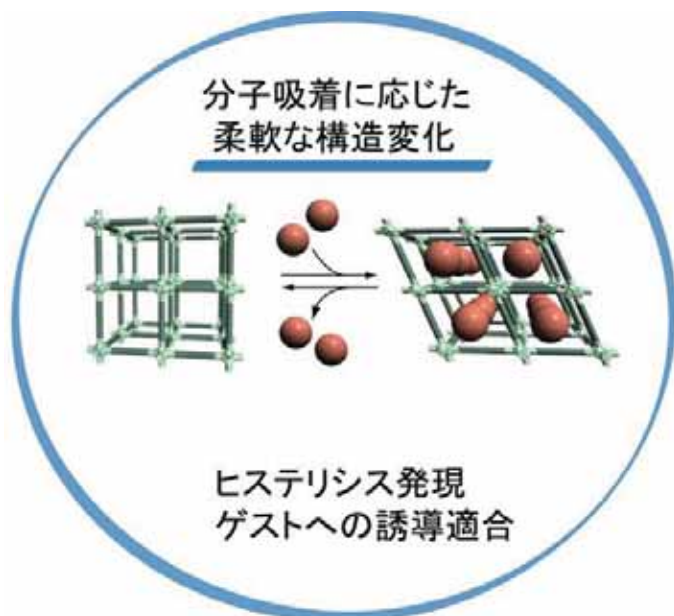
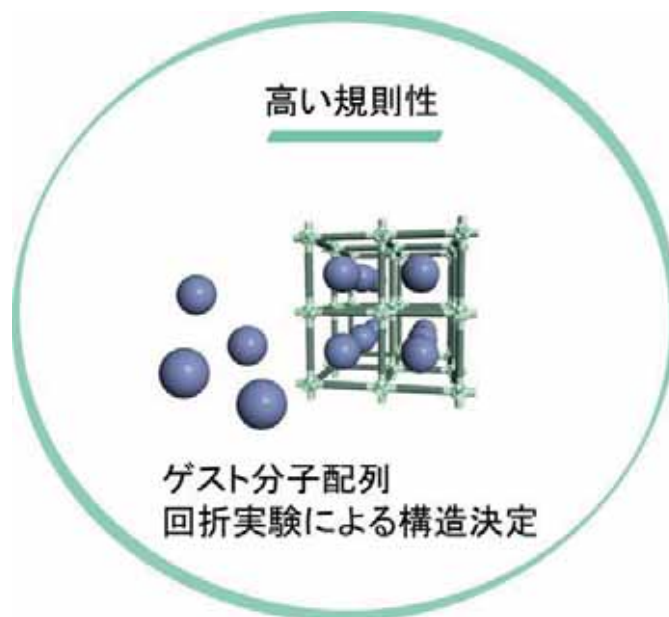


Cube

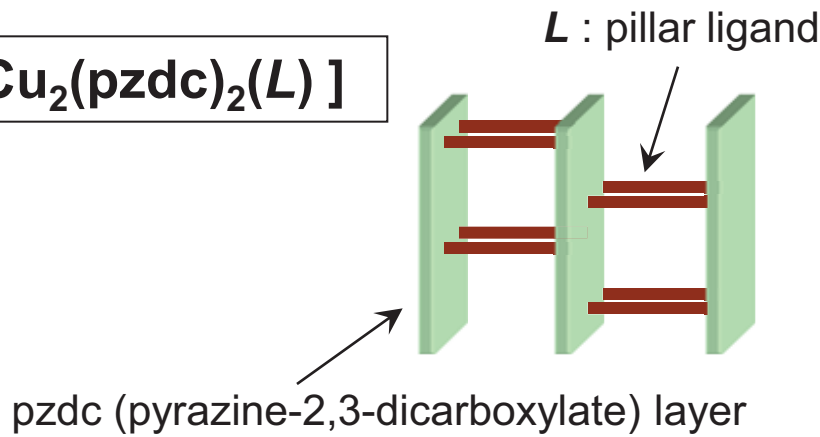


多孔性配位高分子の特徴

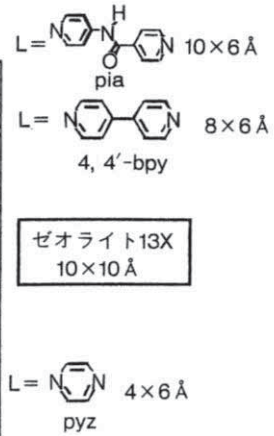
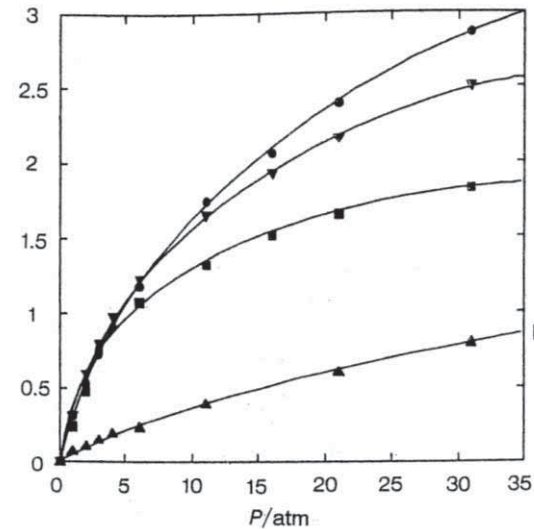
- ・ 高い規則性を持つナノ細孔
- ・ 高い設計性
 - 多様な骨格構造を分子レベルで構築
 - 細孔表面の修飾により機能付加
- ・ 柔軟な骨格構造
- ・ 大きな細孔表面積 数百～4500m²g⁻¹
- ・ 常温・常圧で合成
- ・ 軽量



ピラード・レイヤー型の多孔性金属錯体



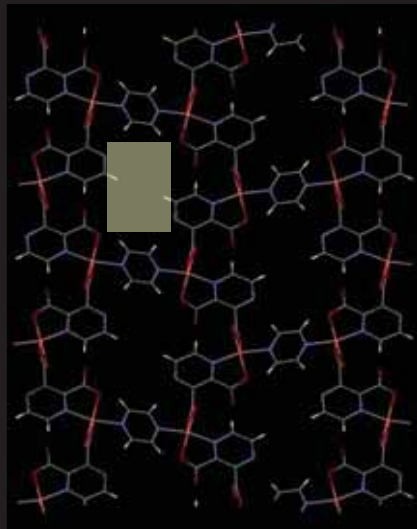
ガス吸着量



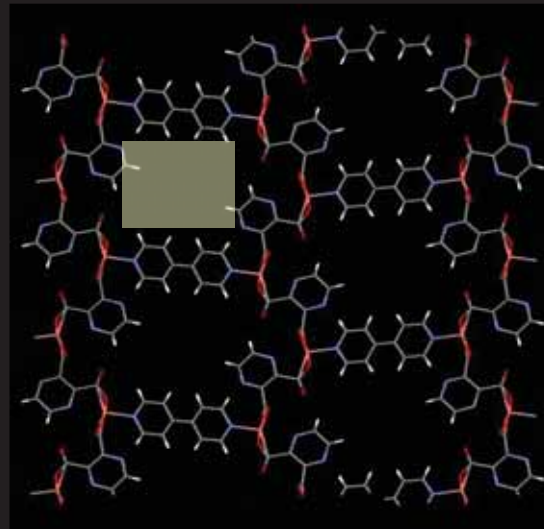
CPL-1 : L=pyrazine

CPL-2 : L=4,4'-bpyriline

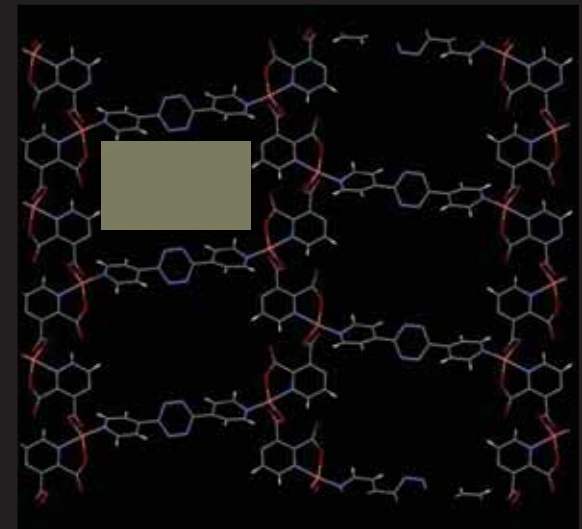
CPL-11 : L=bptz



4 Å × 6 Å

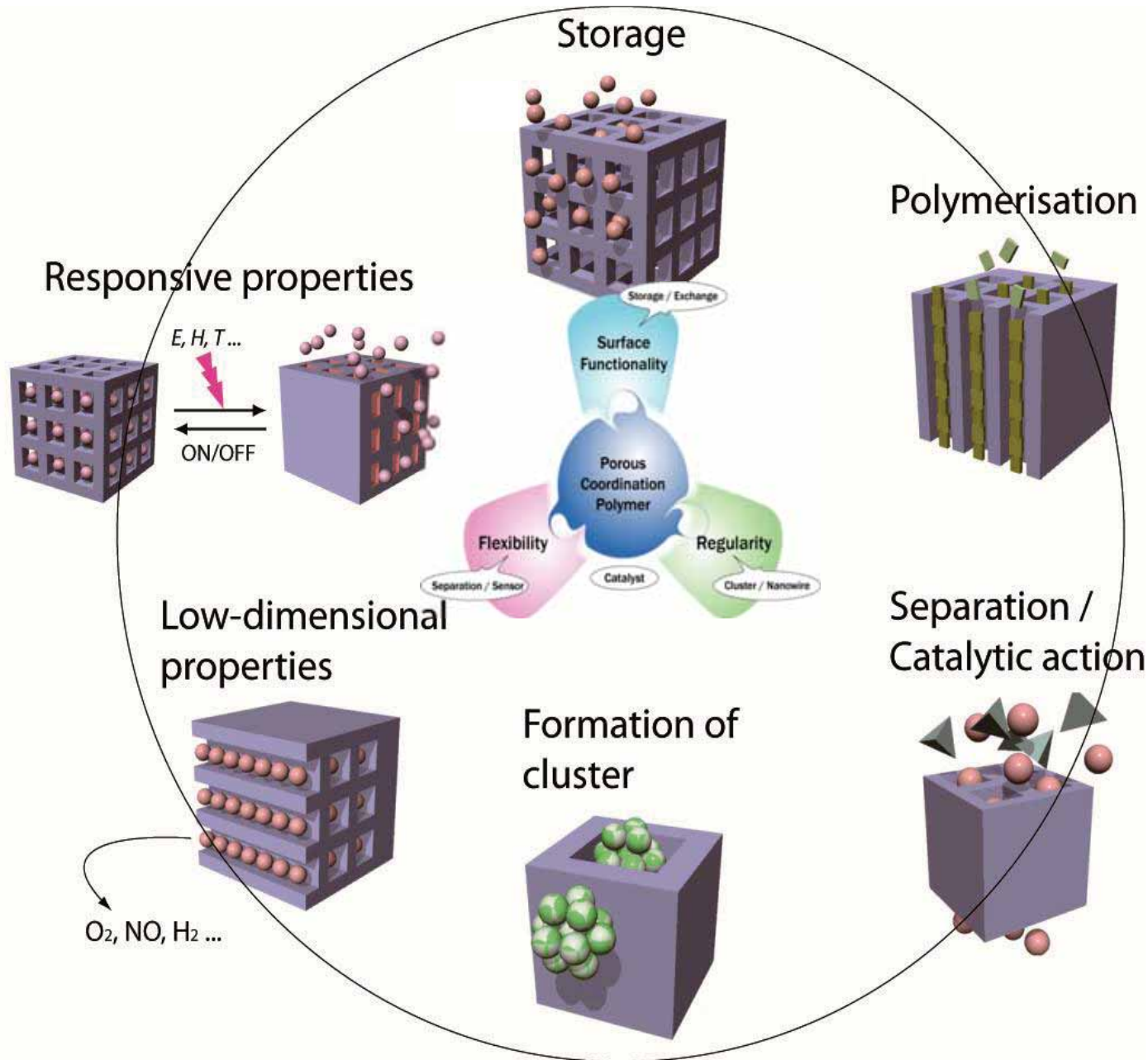


8 Å × 6 Å

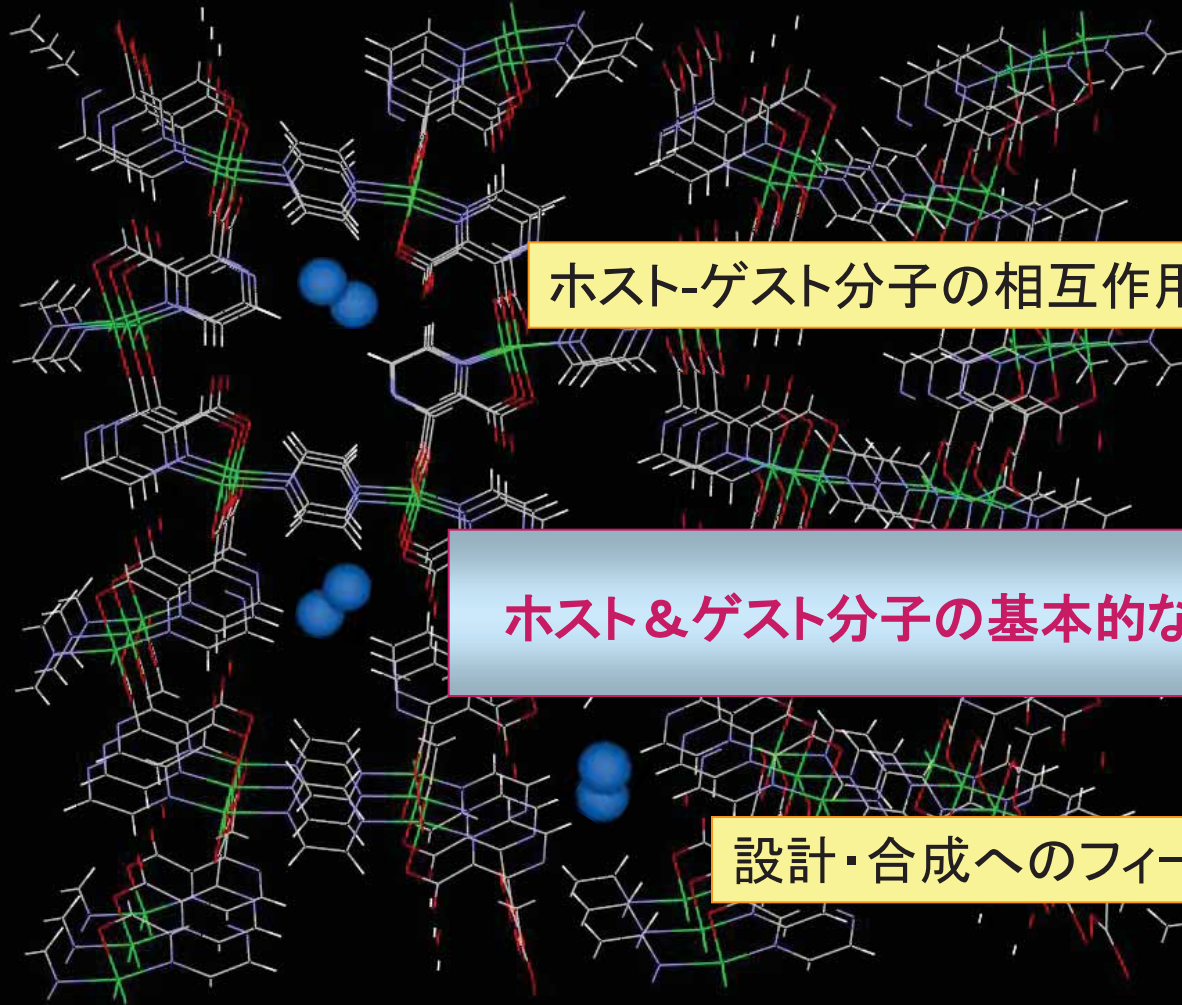


12 Å × 6 Å

多孔性配位高分子が持つ様々な機能



多孔性配位高分子のガス吸着構造解析

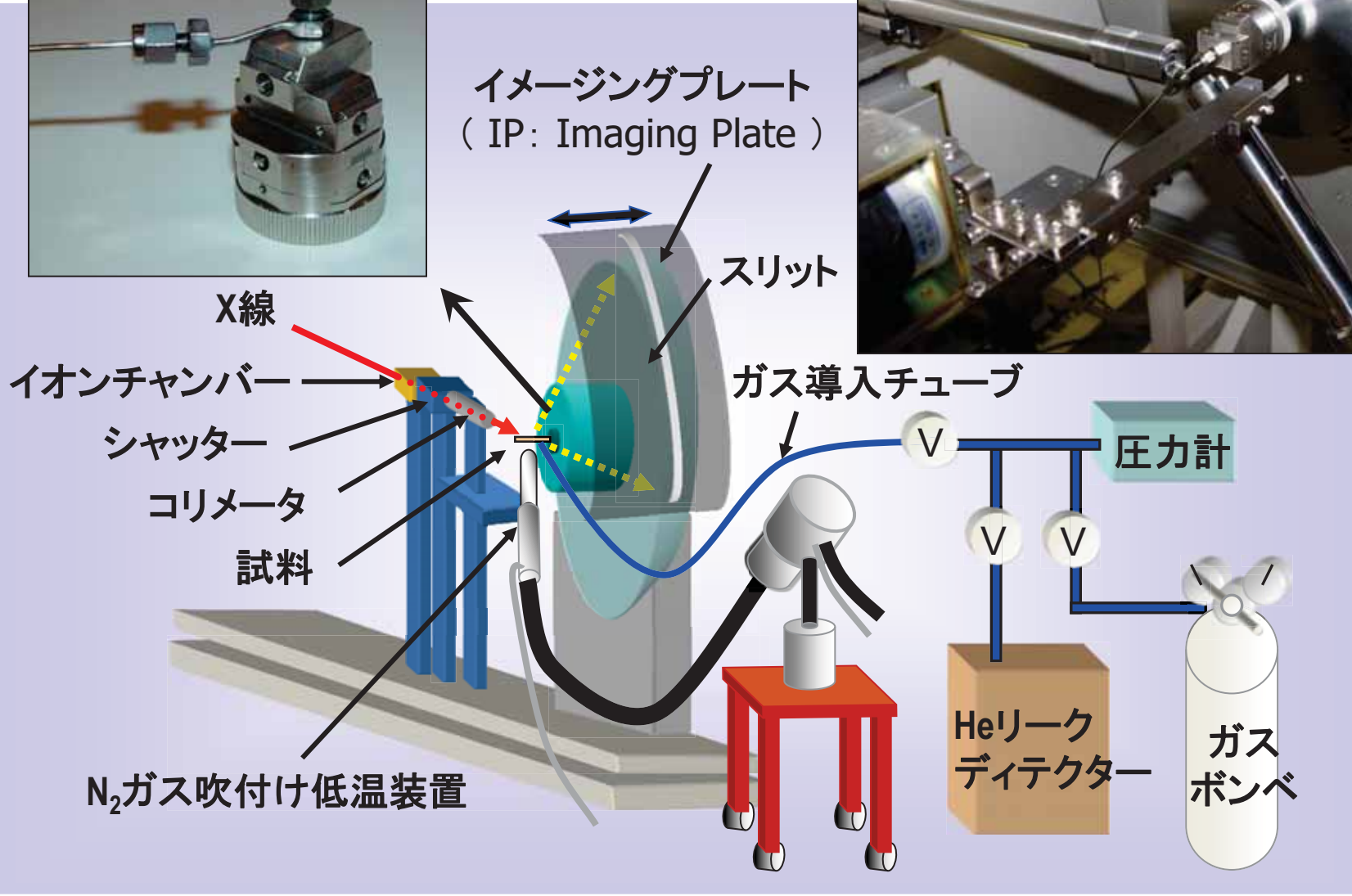
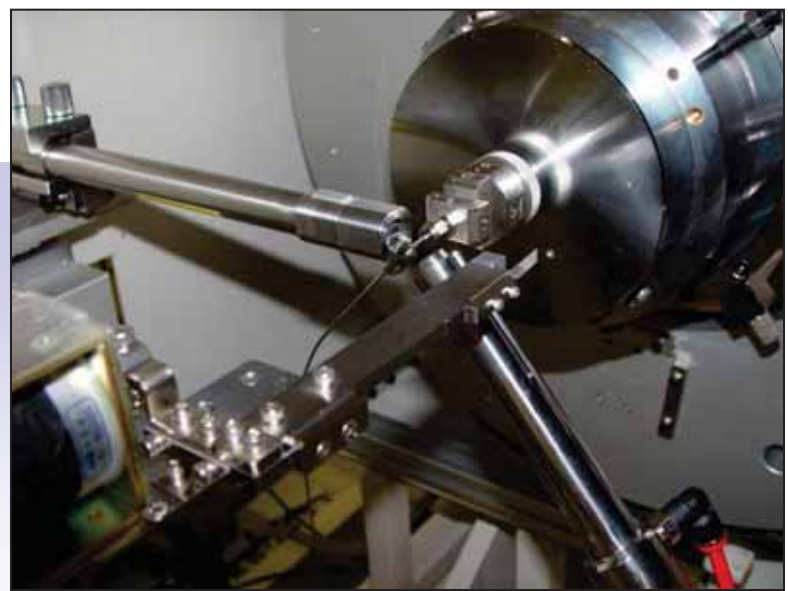


ホスト-ゲスト分子の相互作用の理解

ホスト&ゲスト分子の基本的な構造情報

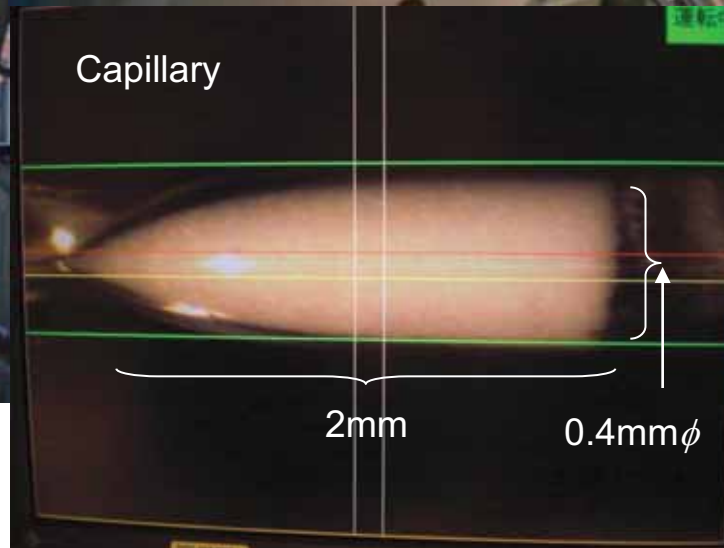
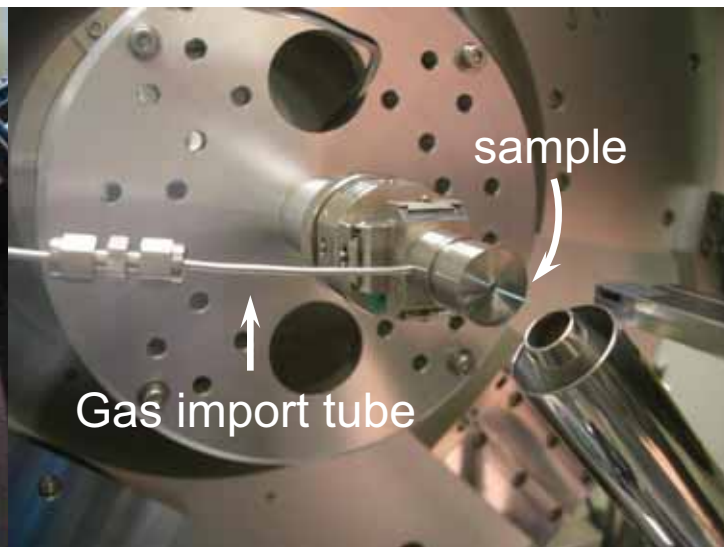
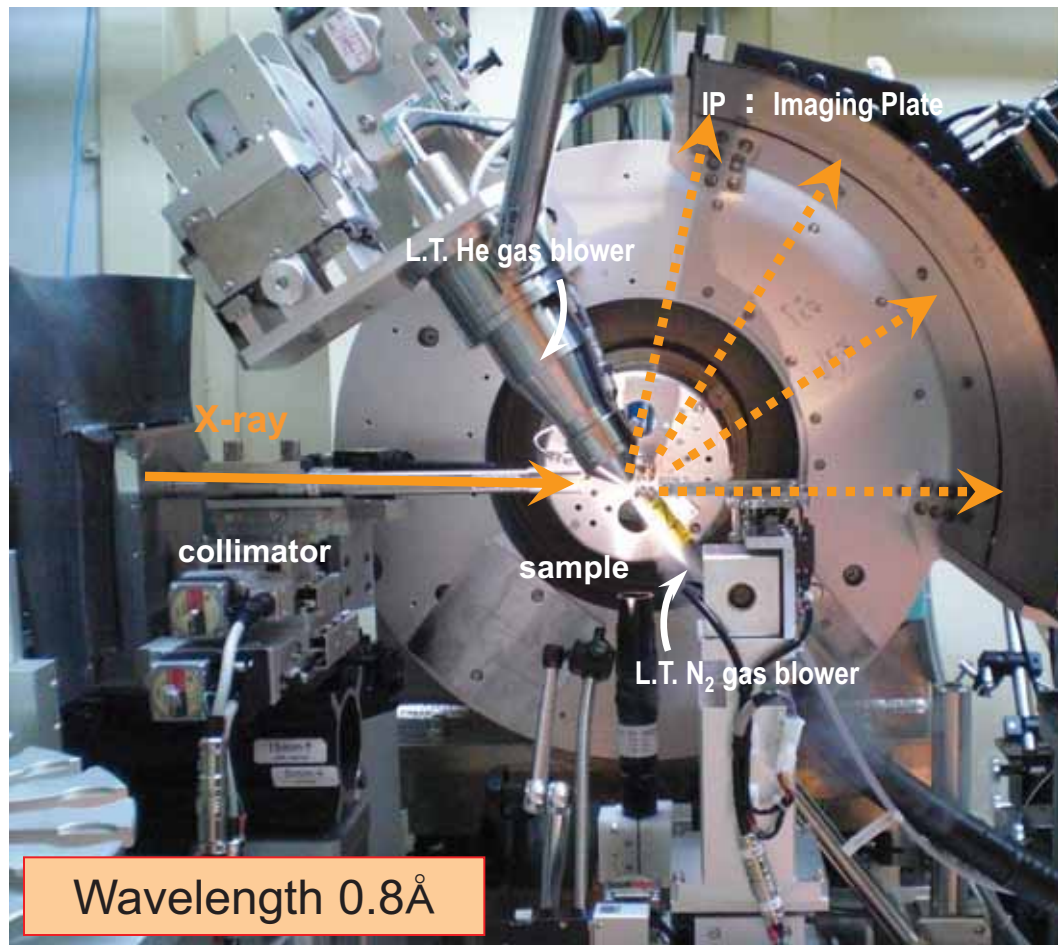
設計・合成へのフィードバック

SPring-8 BL02B2におけるガス吸着その場測定システム



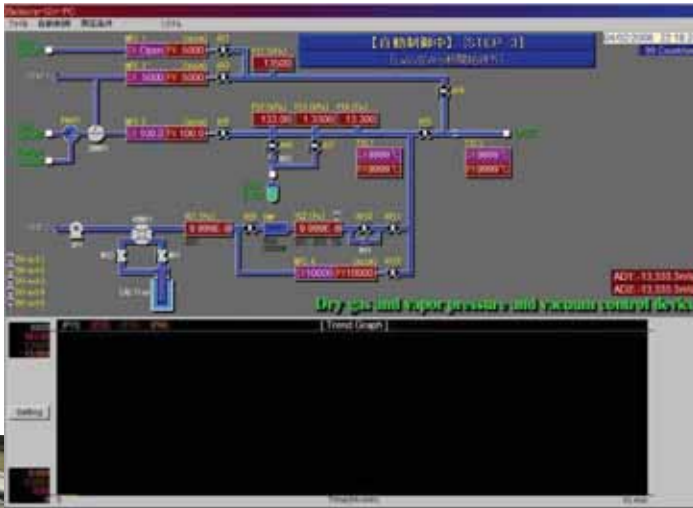
SPring-8 BL02B2におけるガス吸着その場測定システム

RIKEN BL44B2

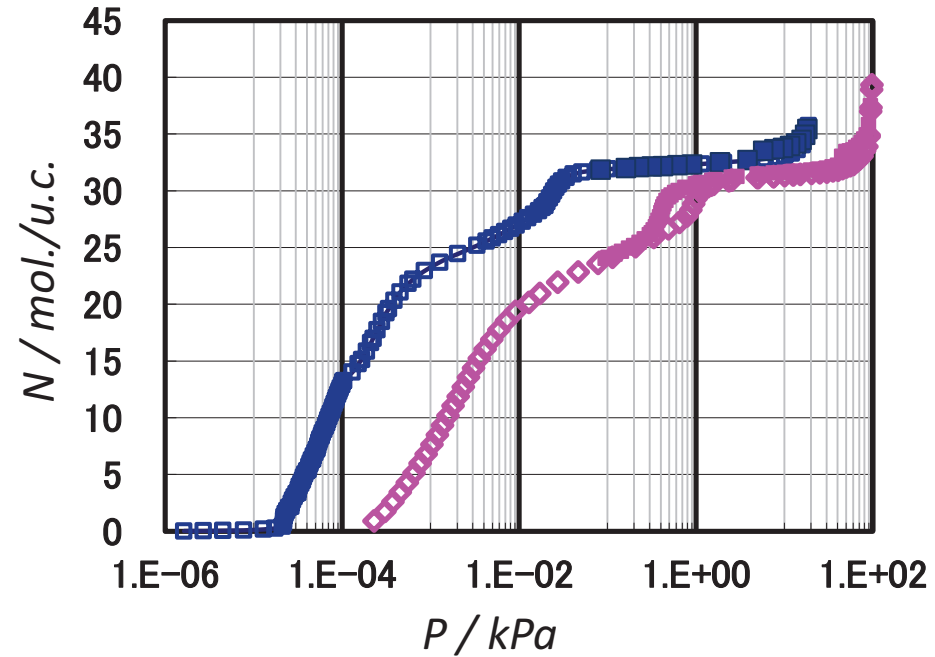


N ₂ gas blower	90~473 K
He gas blower (Helijet)	10~150 K

ガス・蒸気圧力制御システム (GVPC)



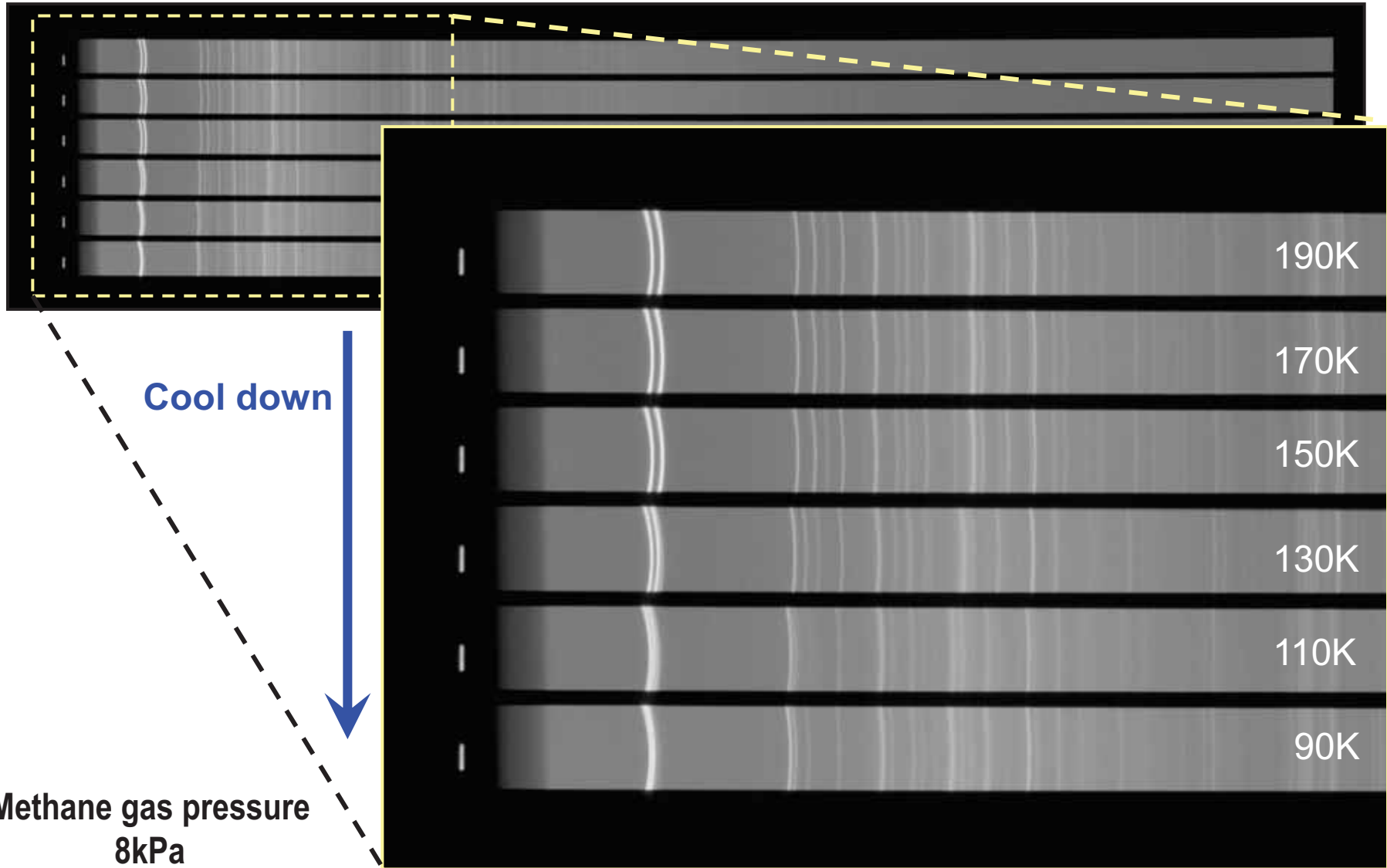
吸着等温線



極少量のガスの導入が可能

(1 Pa ~ 5.14 kPa)

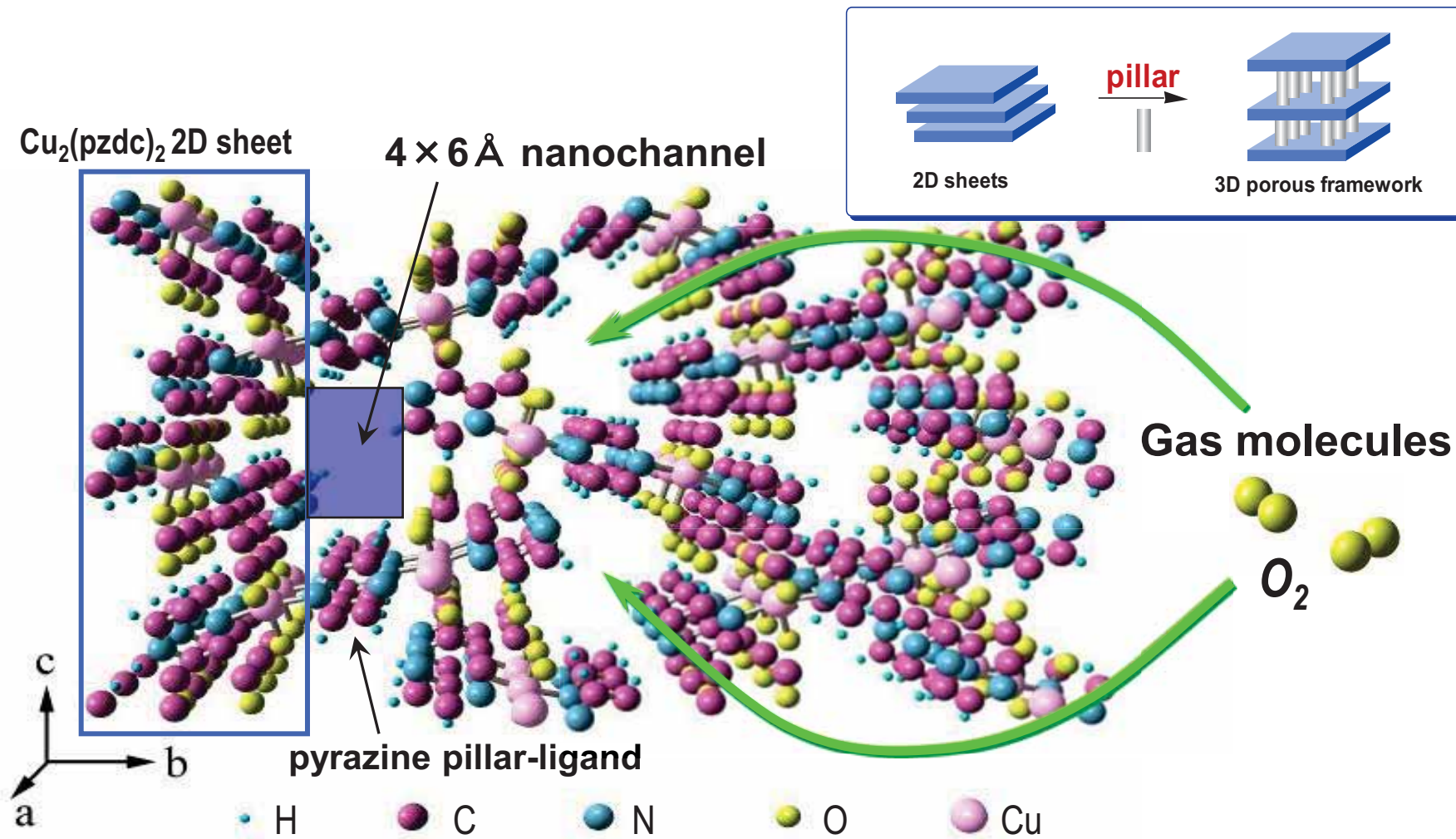
イメージングプレートに記録されたメタン吸着CPL-1の粉末回折データ



多孔性配位高分子CPL-1: $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ の結晶構造

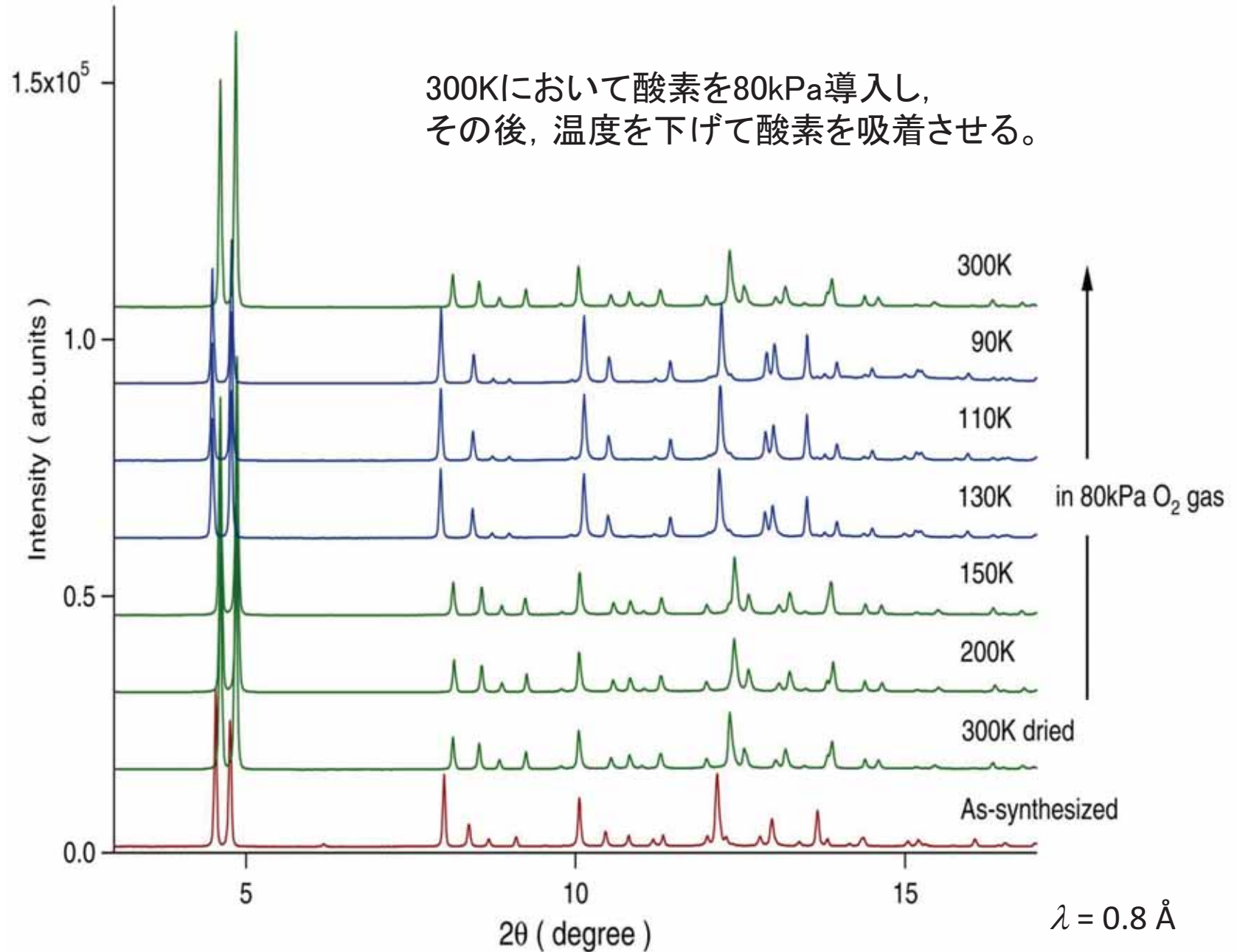
(pzdc=pyrazine-2,3-dicarboxylate, pyz=pyrazine)

CPL-1 : Coordination Polymer 1 with Pillared Layer Structure

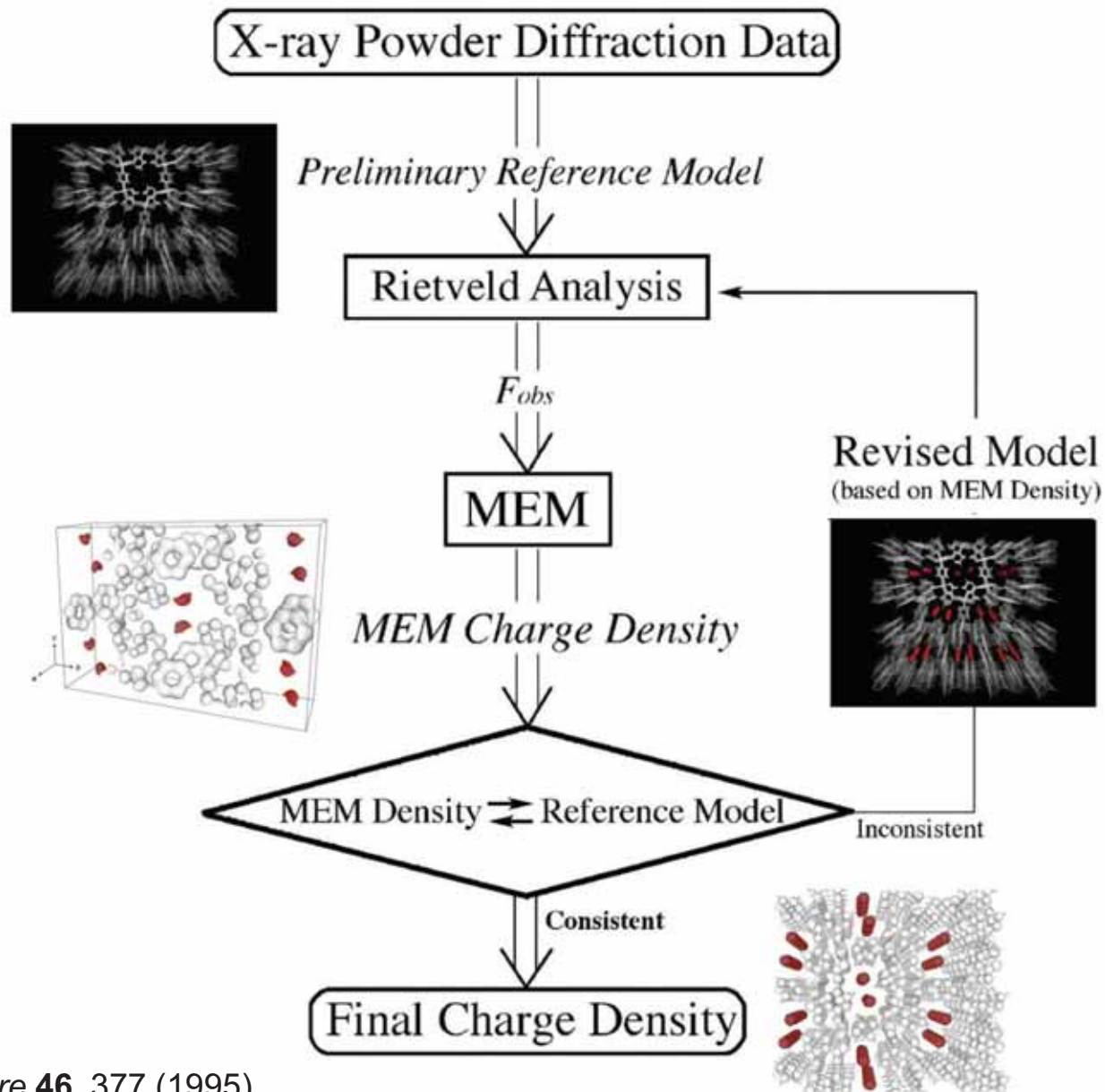


Monoclinic $P2_1/c$ $a=4.71534(6)\text{\AA}$ $b=19.8280(2)\text{\AA}$ $c=10.7184(1)\text{\AA}$ $\beta=95.1031(10)^\circ$

酸素吸着CPL-1の粉末回折データ



MEM(Maximum Entropy Method)/Rietveld 解析

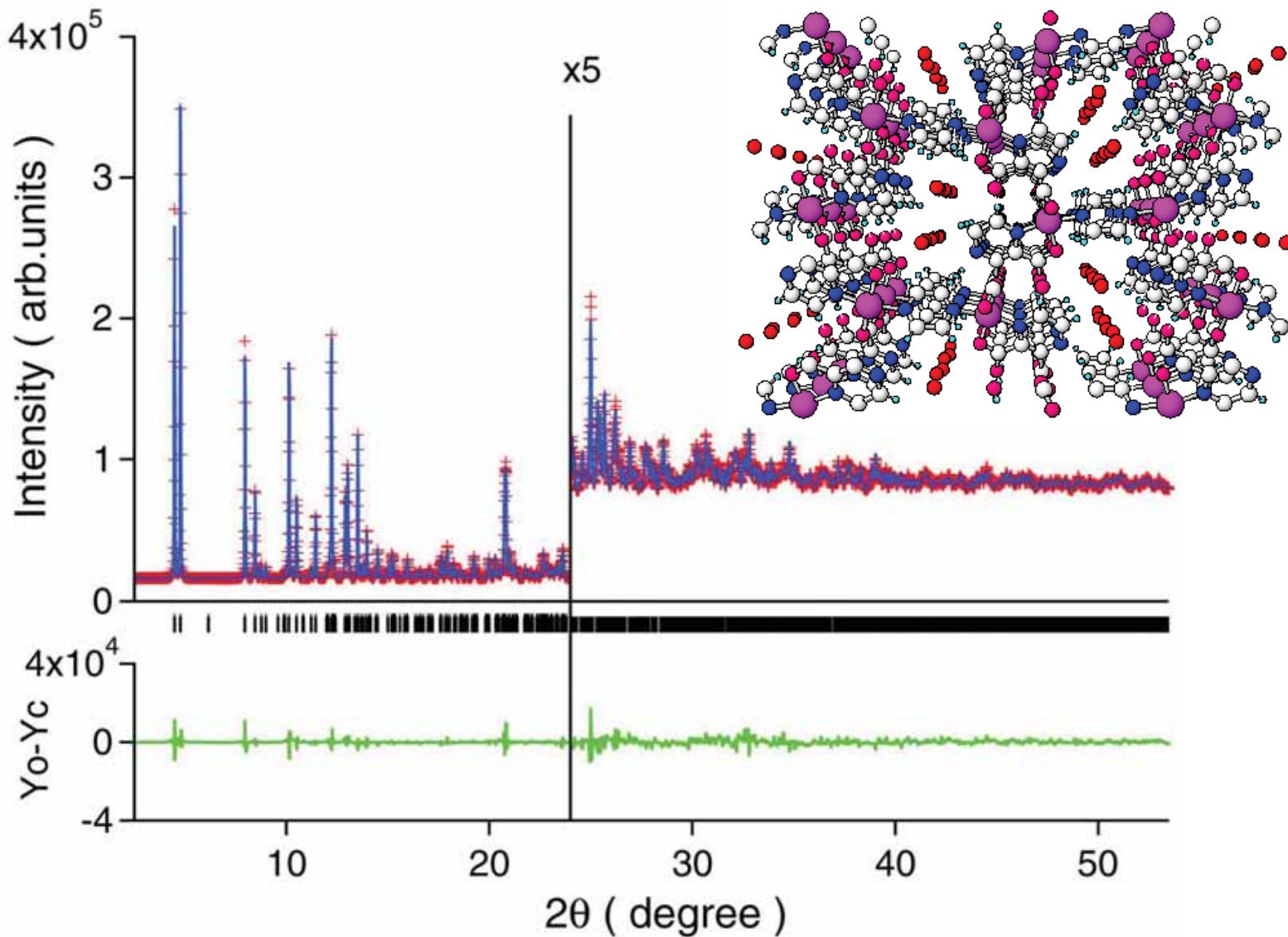


M. Takata *et al.* *Nature* **46**, 377 (1995)

M. Takata *et al.* *Z.Kristallogr.* **216**, 71 (2001)

酸素吸着CPL-1のRietveld解析のフィッティング結果

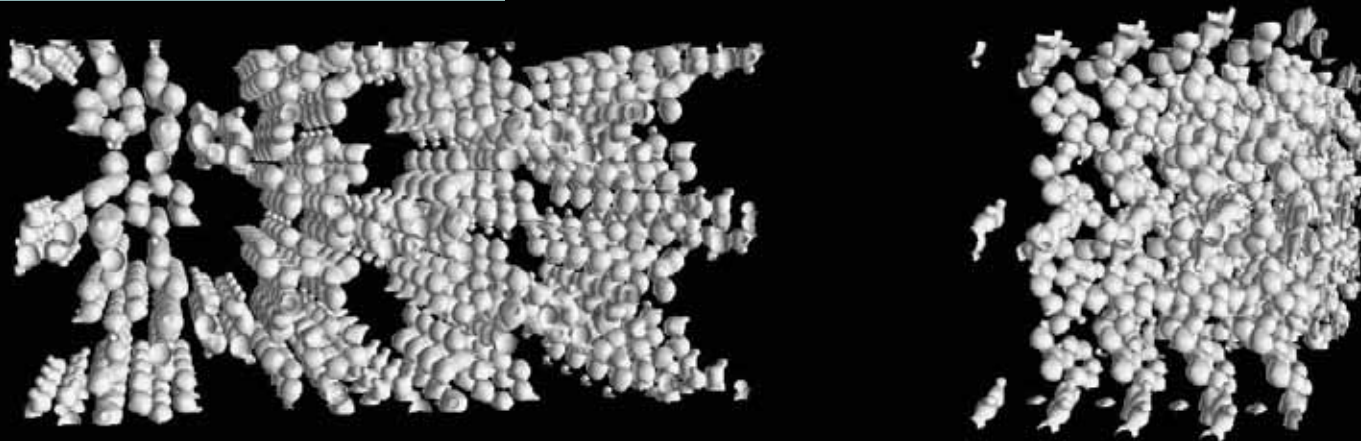
$R_{WP} = 2.1\%$ $R_I = 3.9\%$



酸素吸着CPL-1のMEM電子密度分布

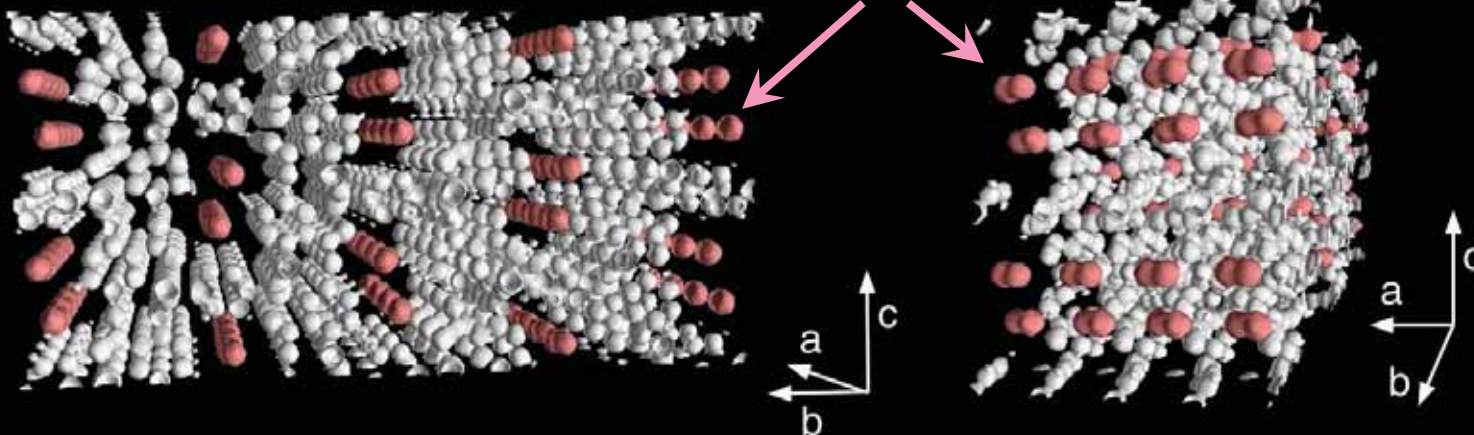
Without guest molecules

$1.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$



With O₂ molecules

O₂ molecule

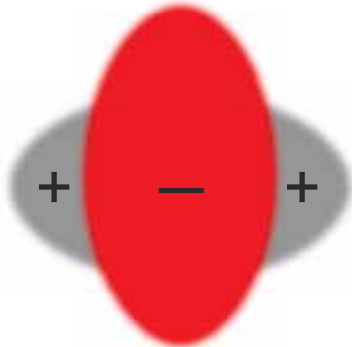
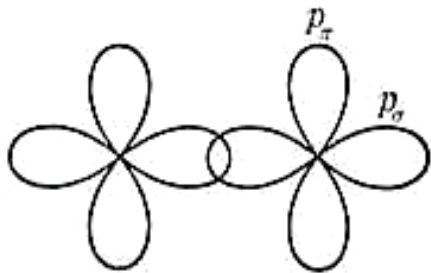
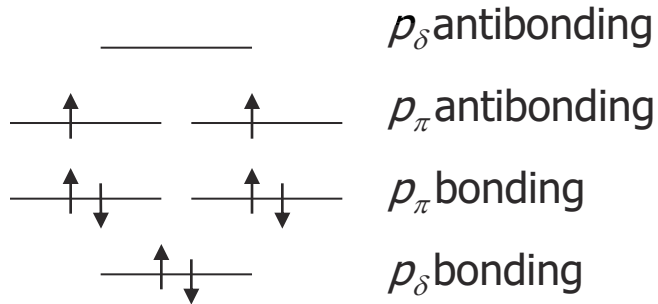


R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. Chang, T. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science* **298**, 2358 (2002)

酸素分子の分子間相互作用

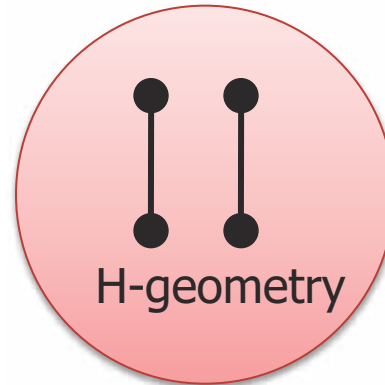
Magnetic molecule with $S = 1$

O₂

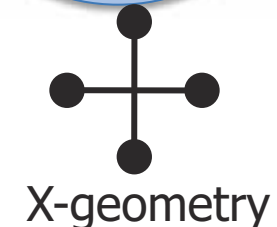
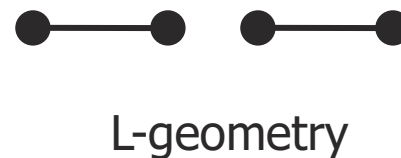
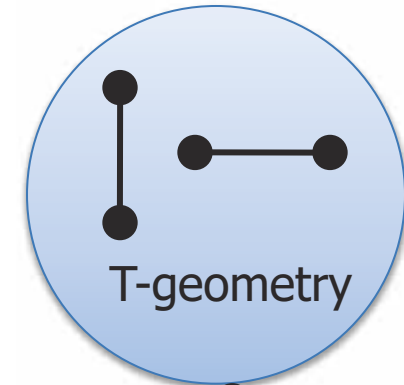
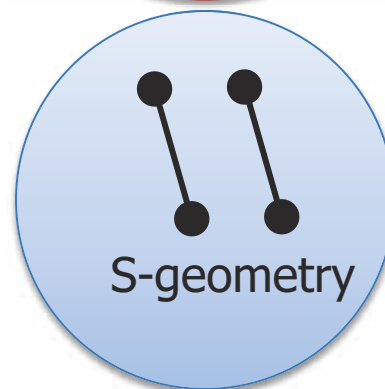


Competed interaction

1. Electric quadrupole moment
2. Magnetic interaction



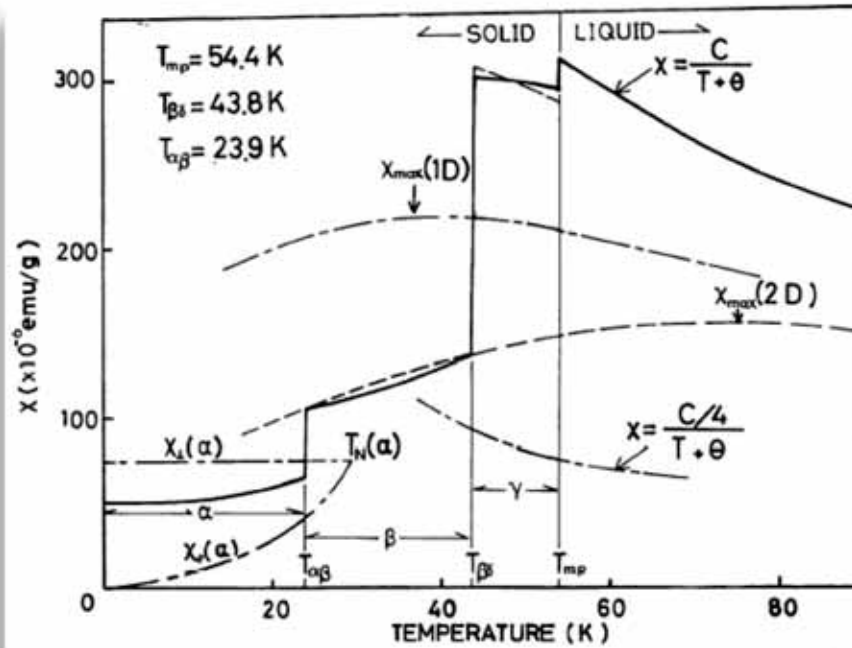
O₂-O₂



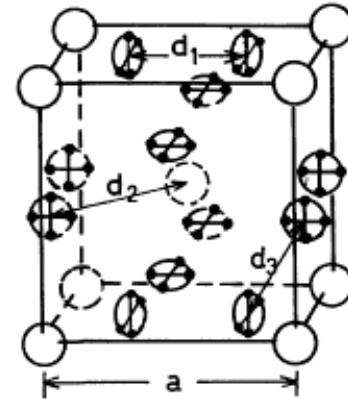
固体酸素の結晶構造

O₂ molecule: Simple magnetic entity

$S = 1$



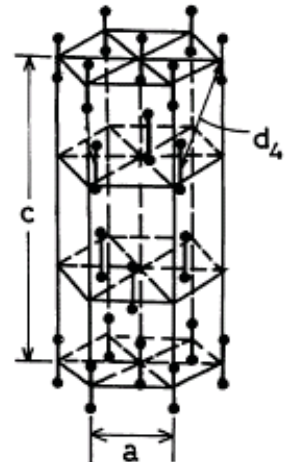
(a)



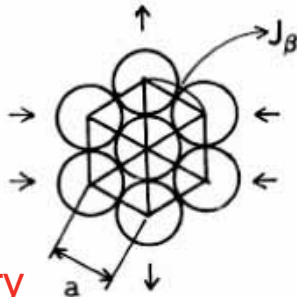
δ -Phase
 $a = 6.78 \text{ \AA}$
 $d_1 = 3.39 \text{ \AA}$
 $d_2 = 3.79 \text{ \AA}$
 $d_3 = 4.15 \text{ \AA}$

(b)

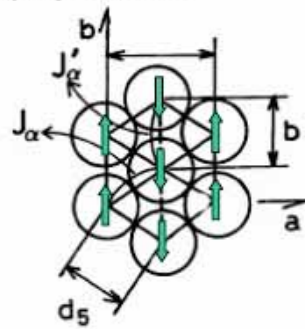
β -Phase
 $a = 3.30 \text{ \AA}$
 $c = 11.26 \text{ \AA}$
 $d_4 = 4.21 \text{ \AA}$



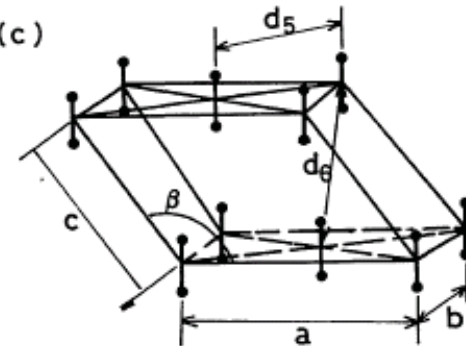
(a) β -Phase



(b) α -Phase



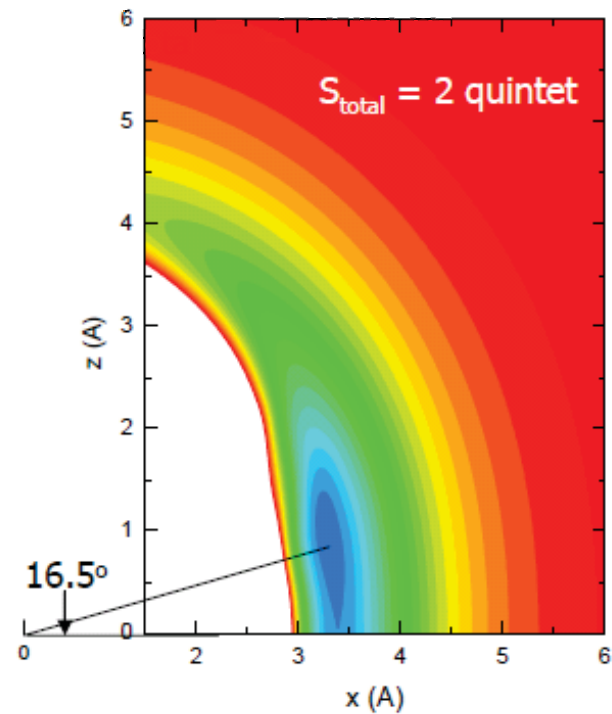
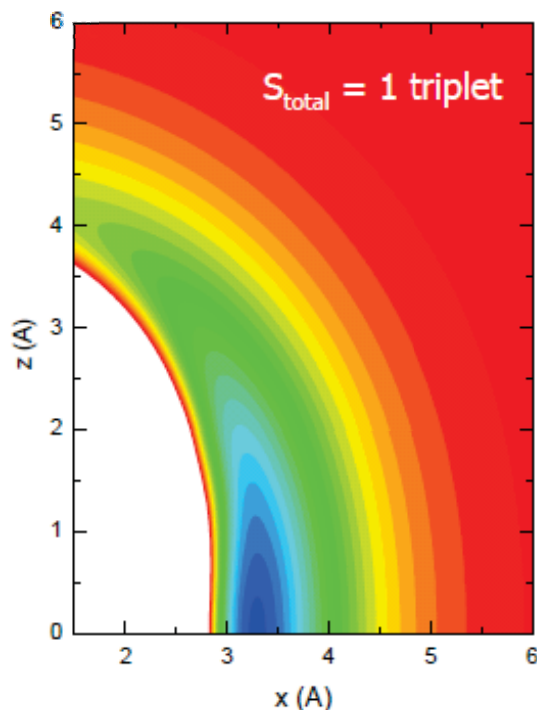
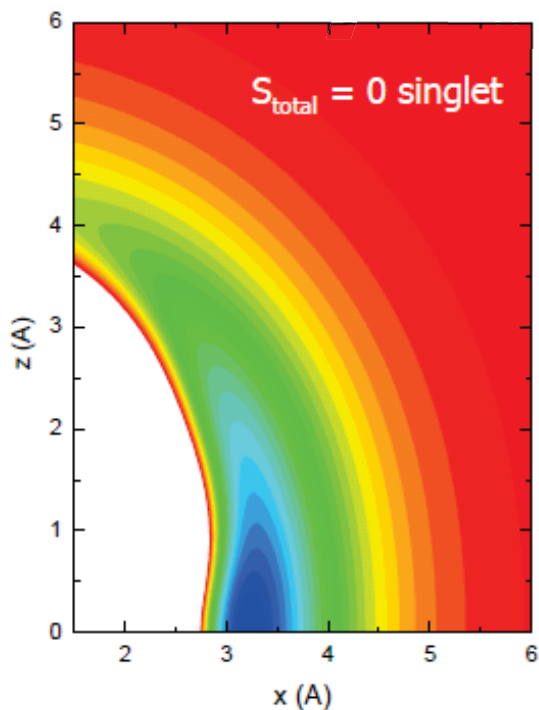
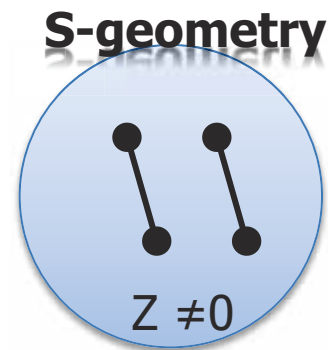
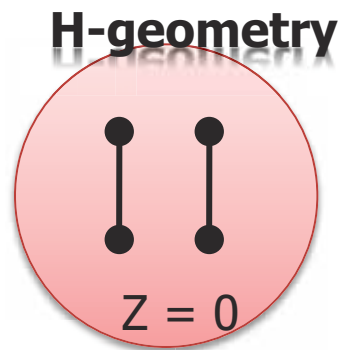
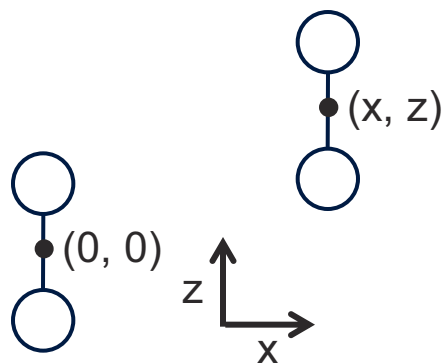
(c)



α -Phase
 $a = 5.40 \text{ \AA}$
 $b = 3.43 \text{ \AA}$
 $c = 5.09 \text{ \AA}$
 $\beta = 132.5^\circ$
 $d_5 = 3.20 \text{ \AA}$
 $d_6 = 4.19 \text{ \AA}$

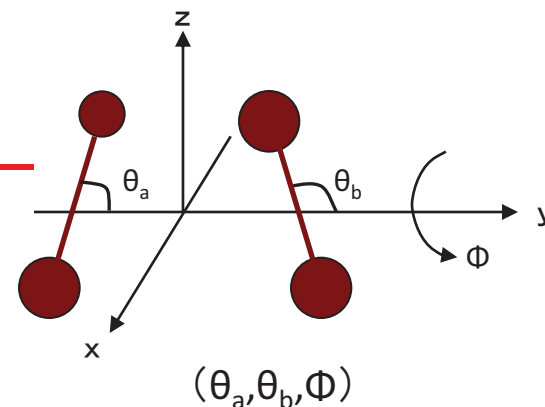
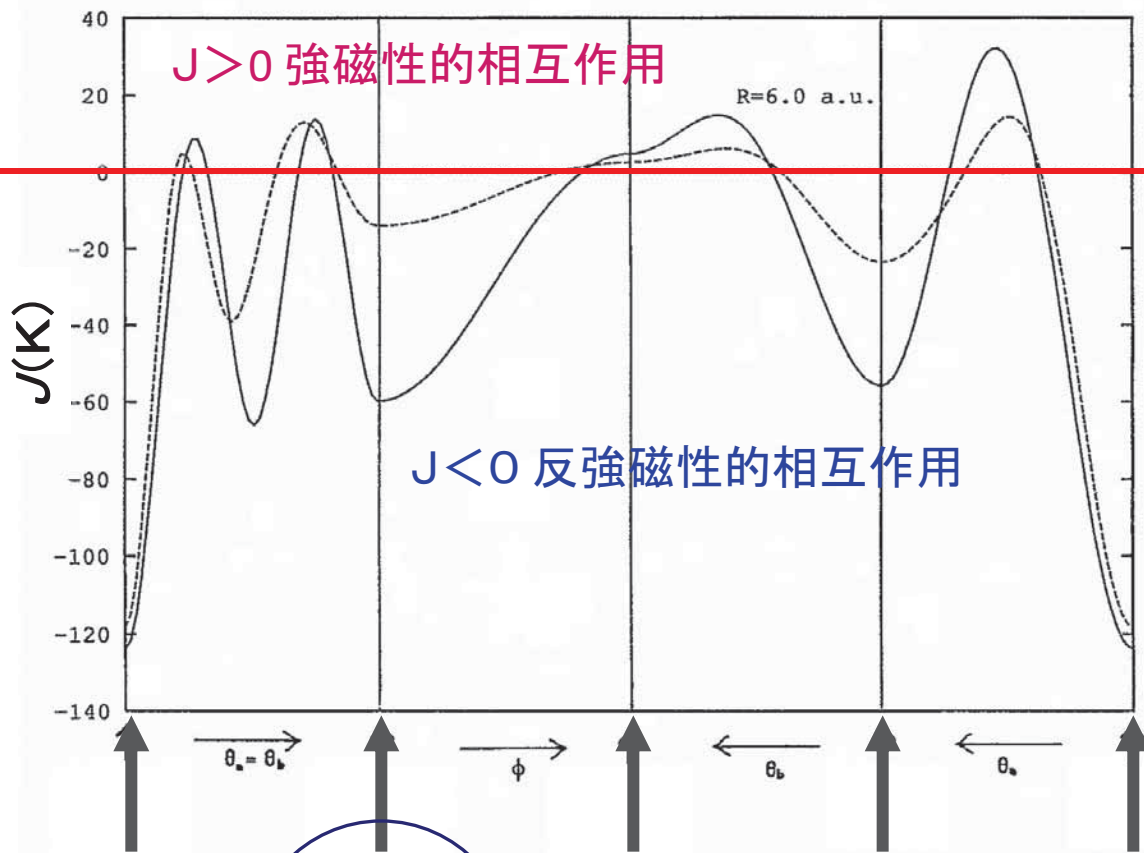
H-geometry

O₂-O₂ダイマーのSpin-dependent intermolecular potential

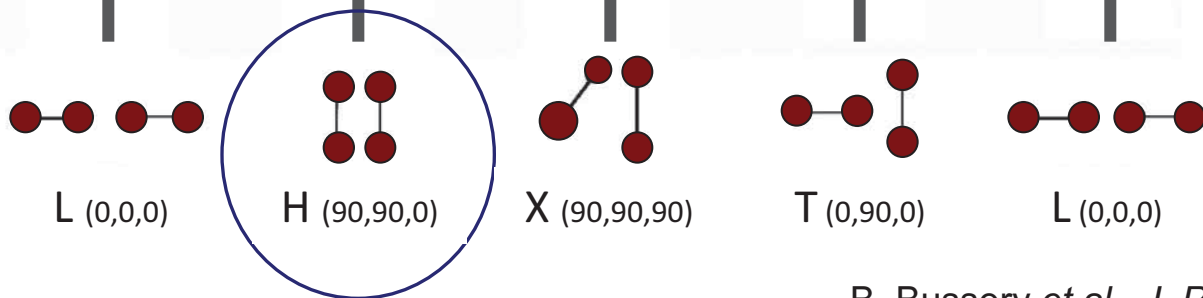


磁場によるO₂-O₂ダイマーの配向の変化

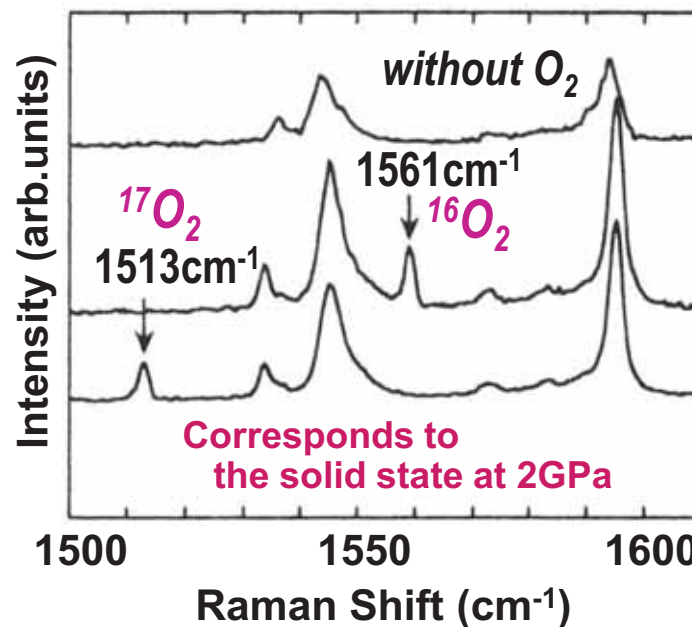
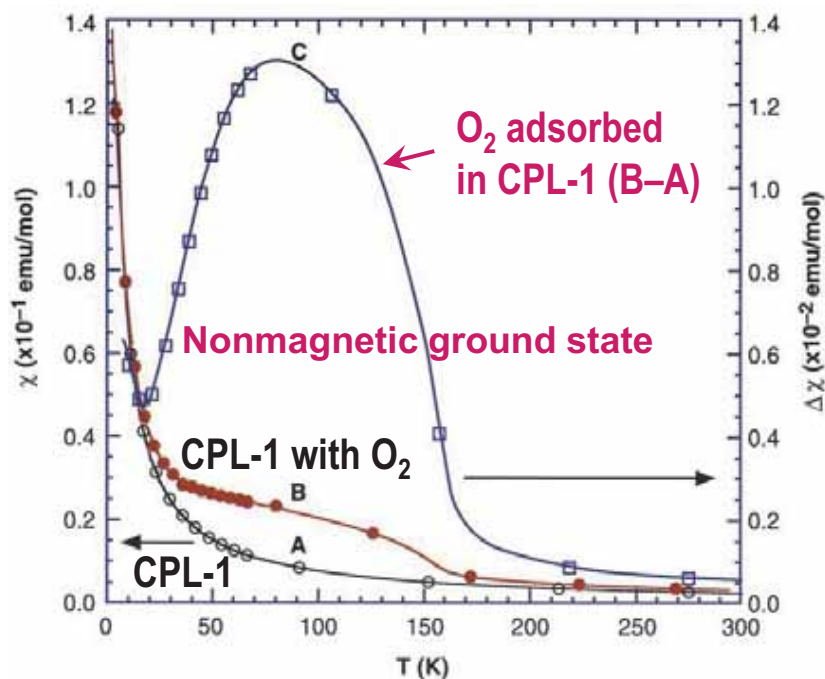
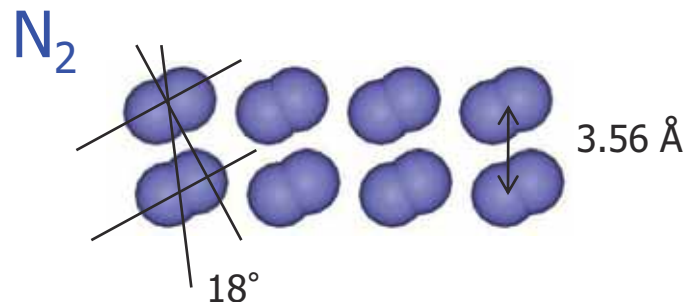
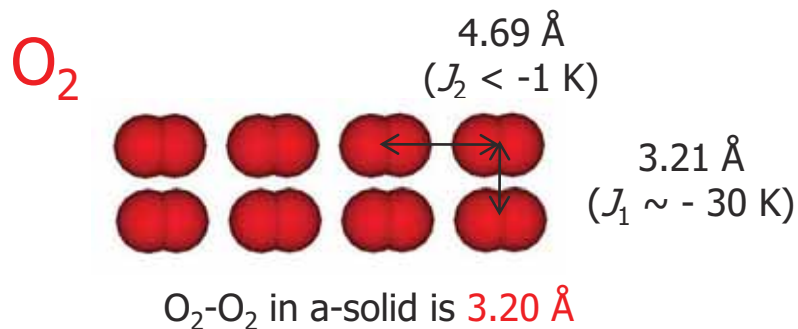
$$H = -2 J S_i \cdot S_j \quad J : \text{Spin coupling parameter}$$



Magnetic interaction exists between O₂ molecules

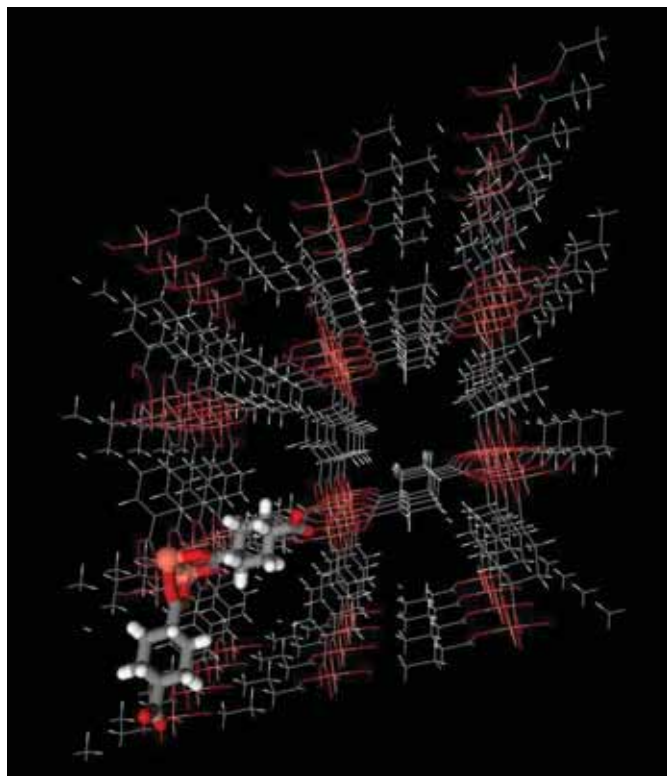


CPL-1に吸着した酸素分子の配列と物性



CuCHD : Cu(II) trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate

Crystal structure

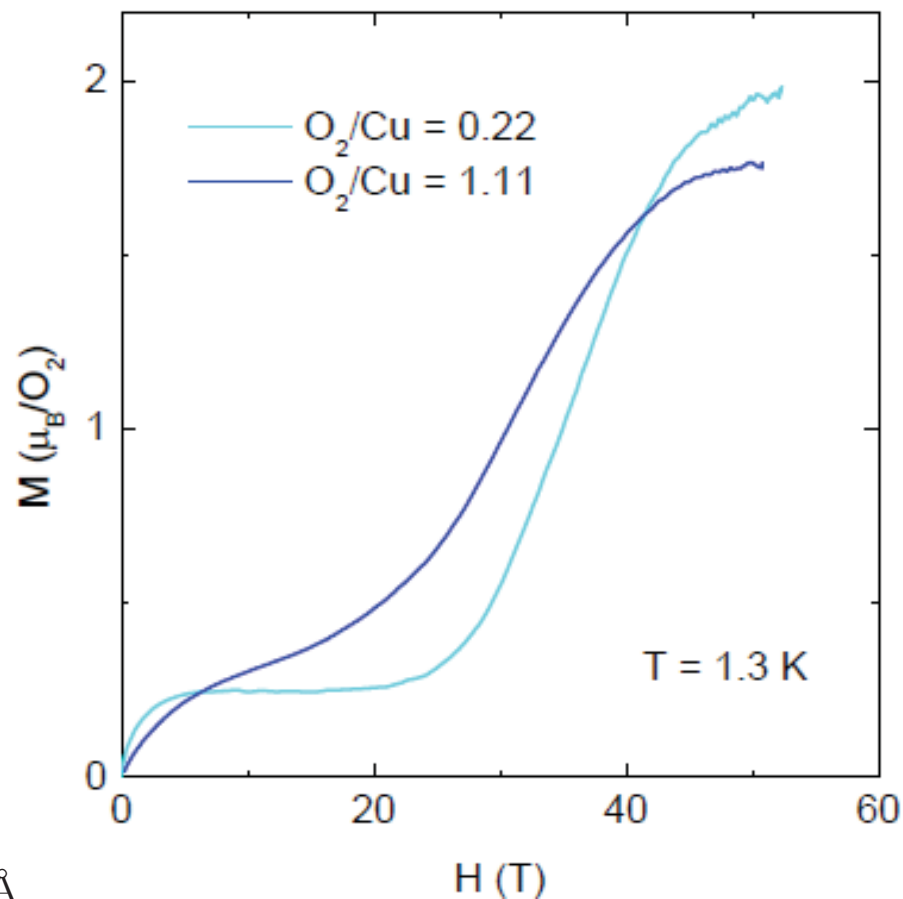


Triclinic *P*-1

$a=5.1335(2) \text{ \AA}$ $b=9.8362(3) \text{ \AA}$ $c=10.6881(3) \text{ \AA}$

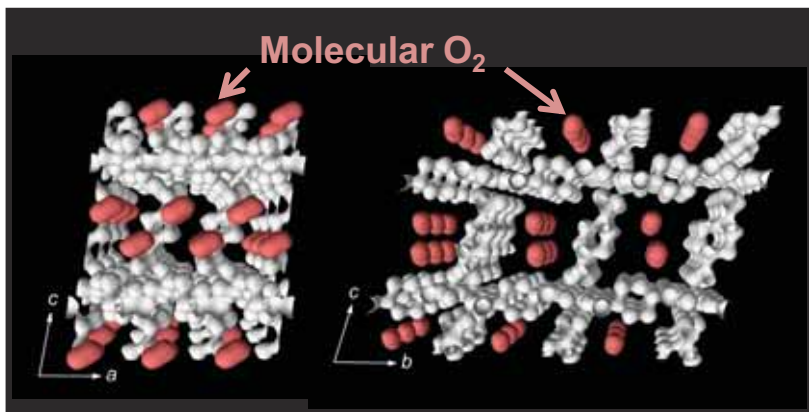
$\alpha=72.557(3)^\circ$ $\beta=82.450(5)^\circ$ $\gamma=85.578(4)^\circ$

Magnetization process



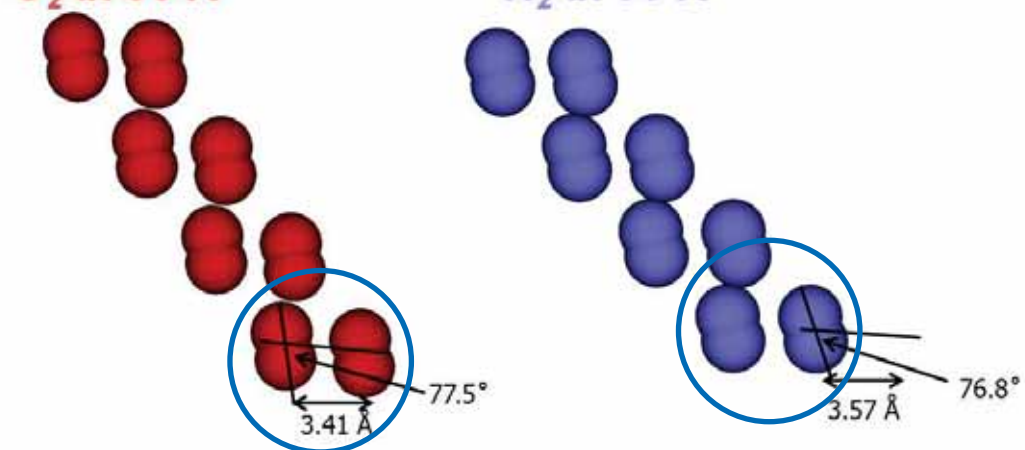
CuCHDに吸着した酸素分子および窒素分子の配列

MEM charge density of Cu-CHD with O₂ at 90 K



O₂ at 90 K

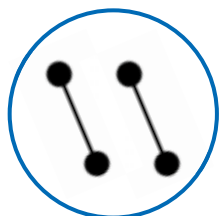
N₂ at 90 K



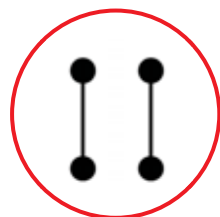
Guest-guest interaction

Electric quadrupole moment (O₂ < N₂)

Magnetic interaction between O₂



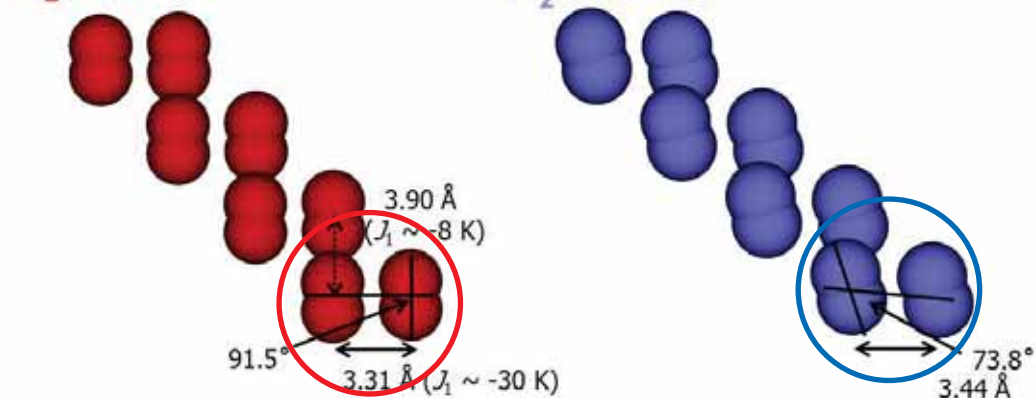
S-geometry



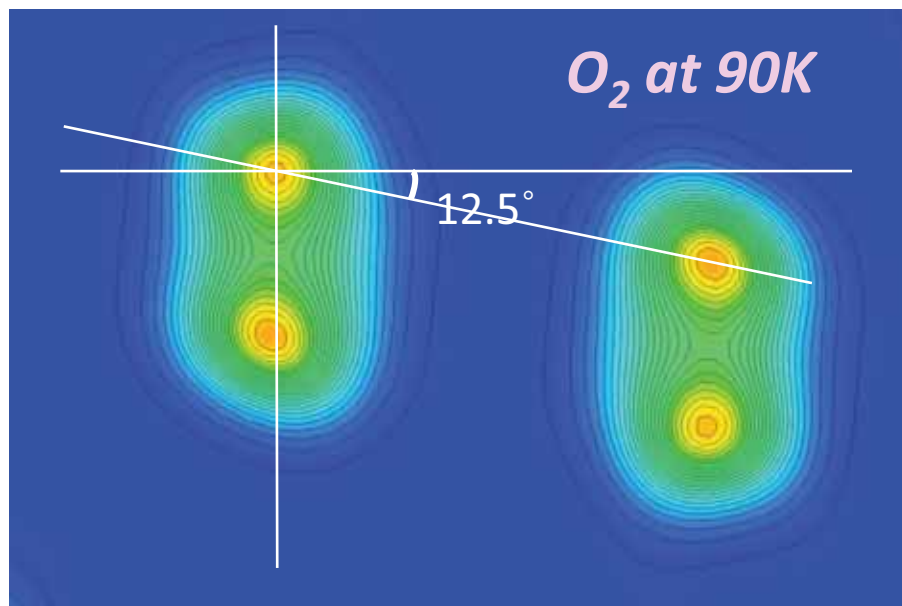
H-geometry

O₂ at 30 K

N₂ at 30 K

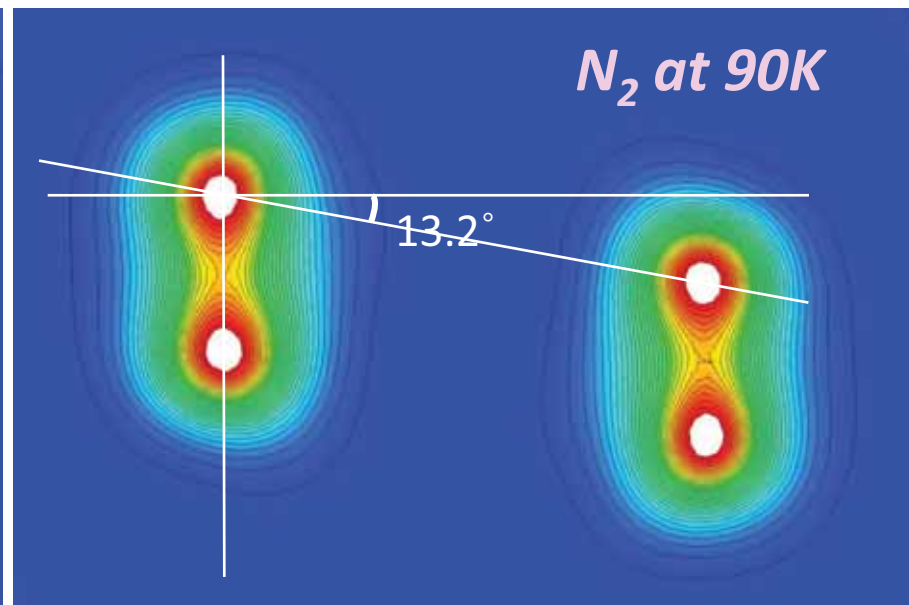
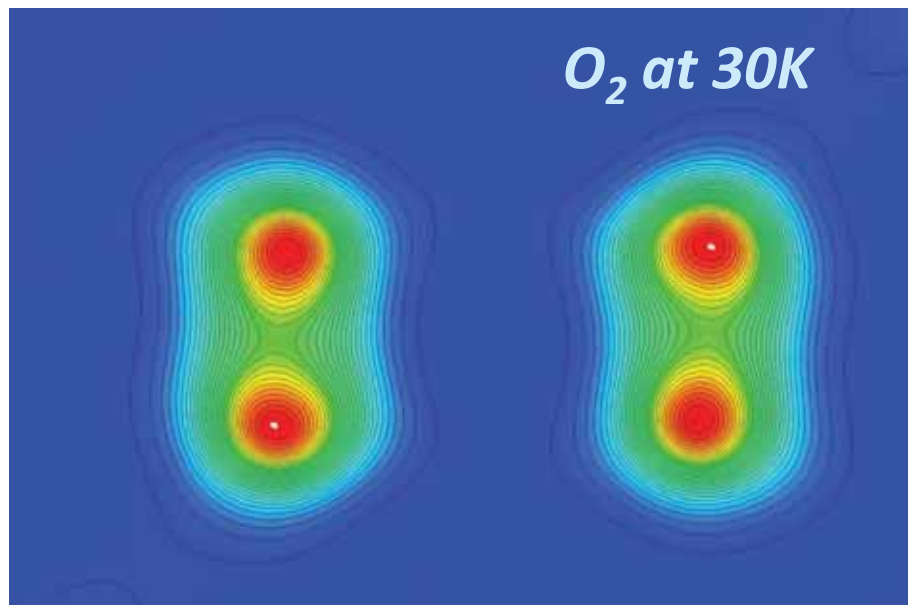


CuCHDに吸着した酸素分子および窒素分子のMEM電子密度分布



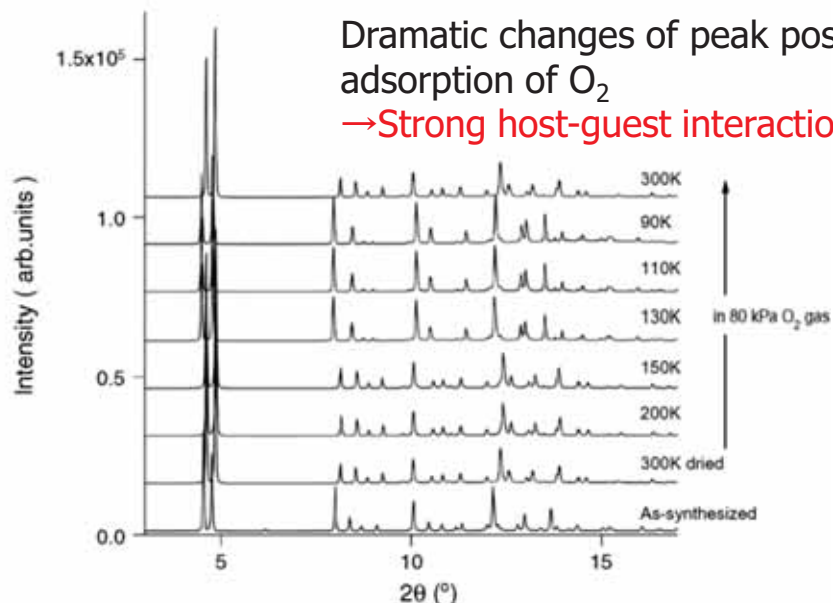
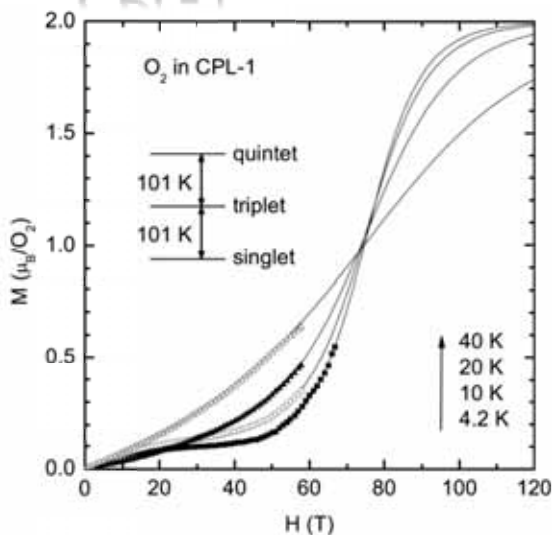
$B(\text{O}_2) = 9.4(5) \text{ \AA}^2$
 $\langle u(\text{O}_2) \rangle = 0.35 \text{ \AA}$

$B(\text{N}_2) = 7.5(4) \text{ \AA}^2$
 $\langle u(\text{N}_2) \rangle = 0.31 \text{ \AA}$

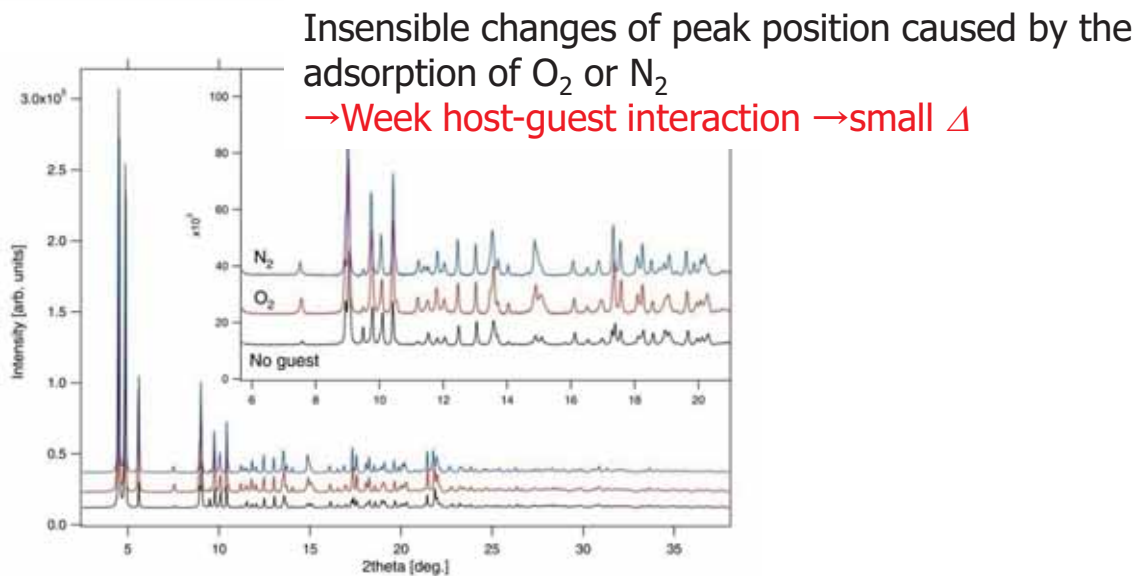
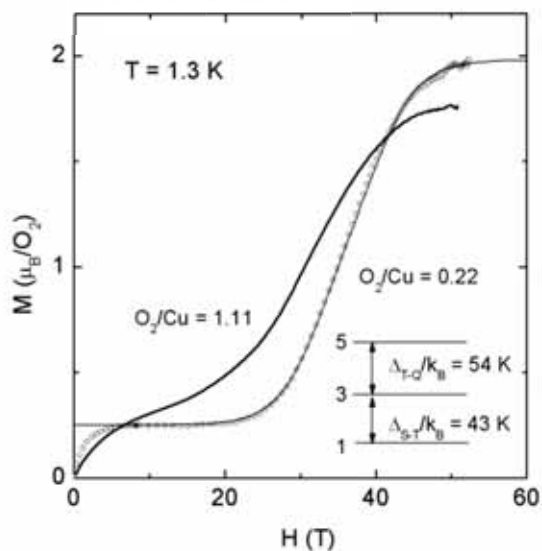


ナノ細孔に吸着した酸素分子ダイマーのギャップパラメータ

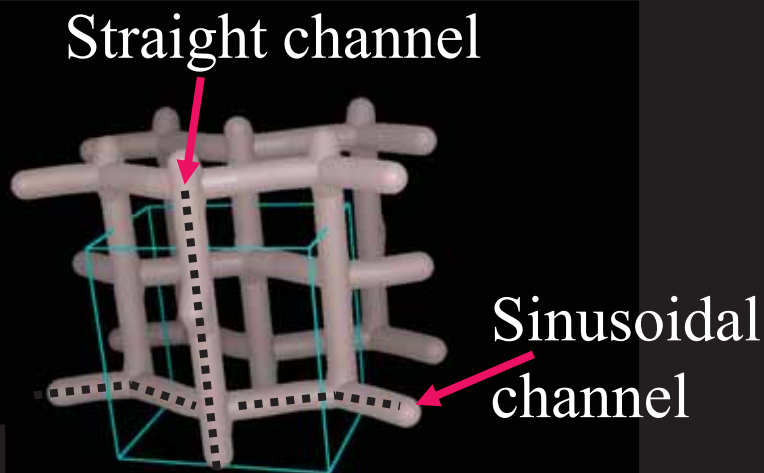
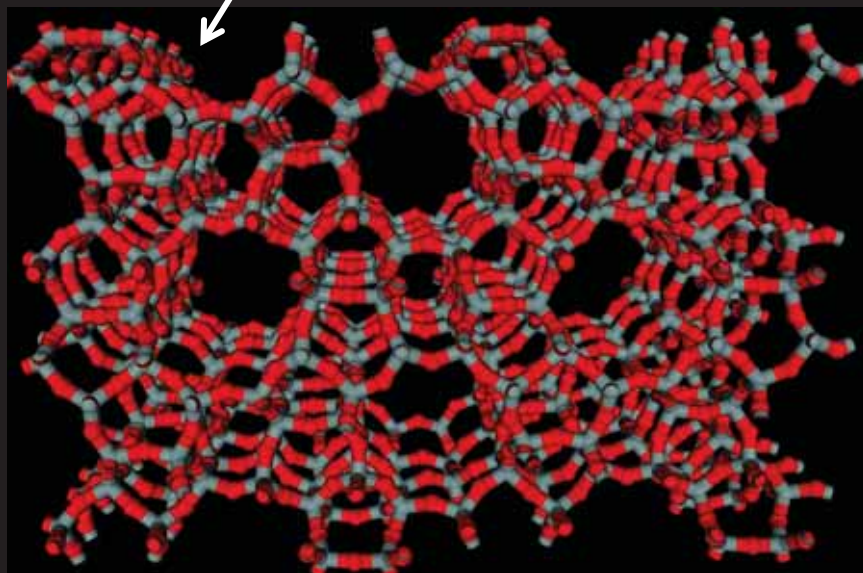
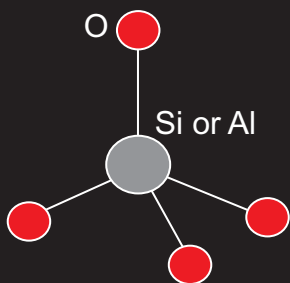
CPL-1



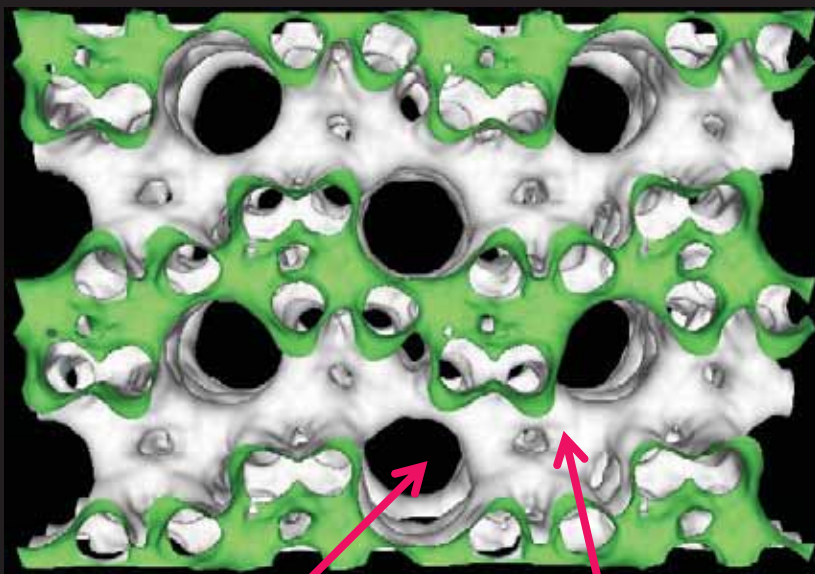
Cu-CHD



MFI ゼオライトの結晶構造



Charge density of MFI zeolite

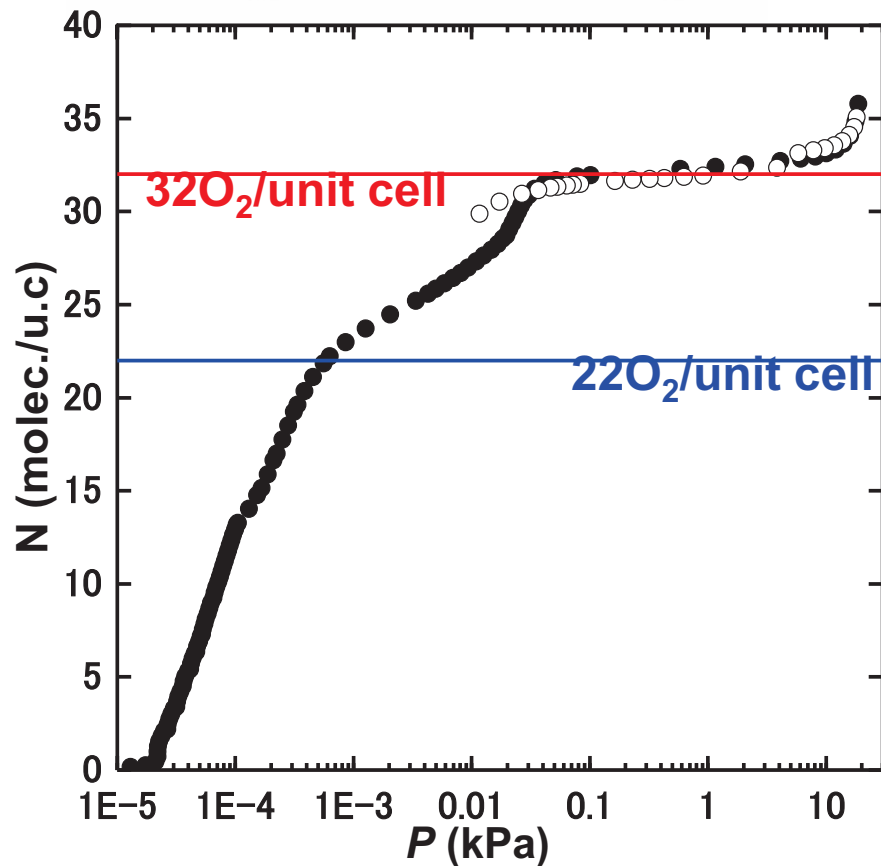


Straight channel

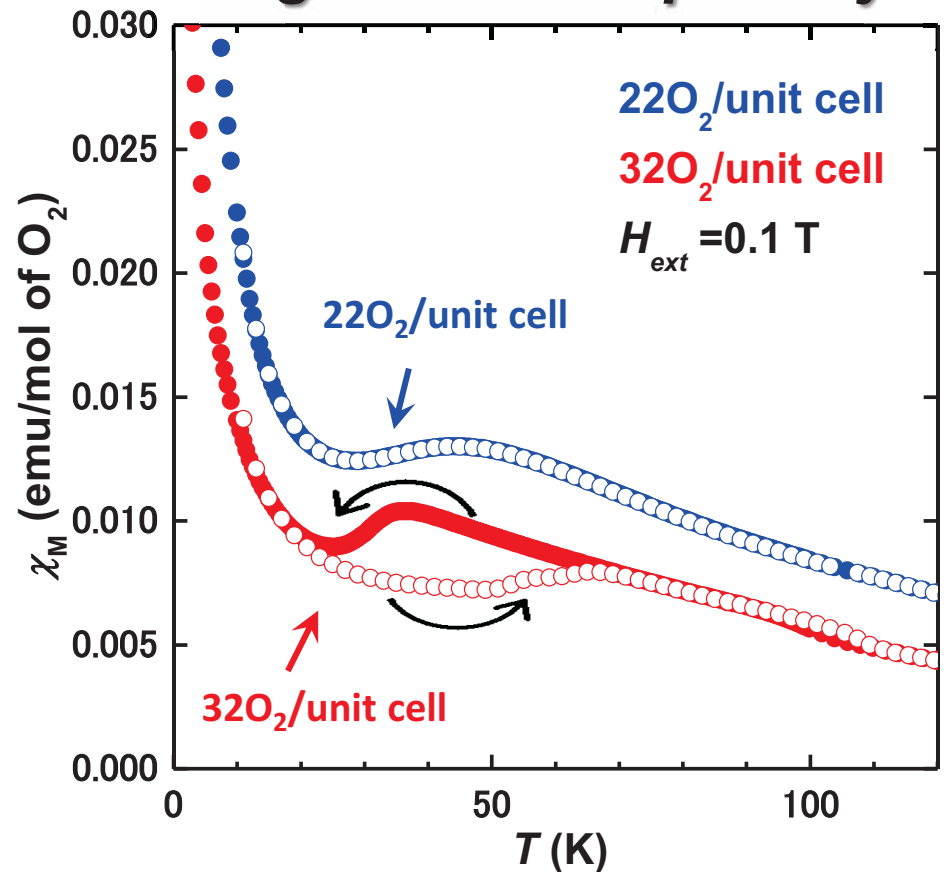
Sinusoidal channel

MFIゼオライトの酸素吸着等温線と磁化率の温度変化

Adsorption isotherms (77K)

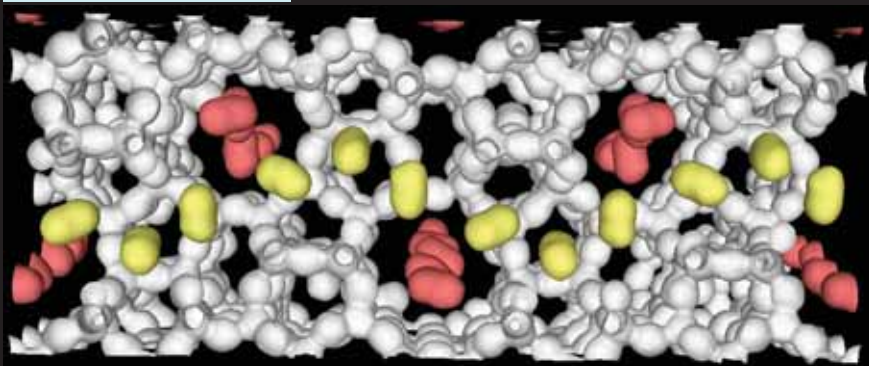


Magnetic susceptibility



90Kにおける酸素吸着量によるMFIゼオライトの構造変化

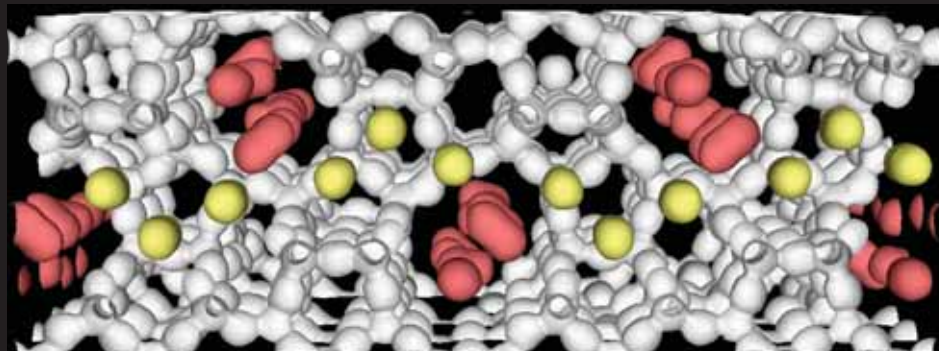
24O₂/unitcell



ジグザグ型細孔内酸素分子
直線型細孔内酸素分子

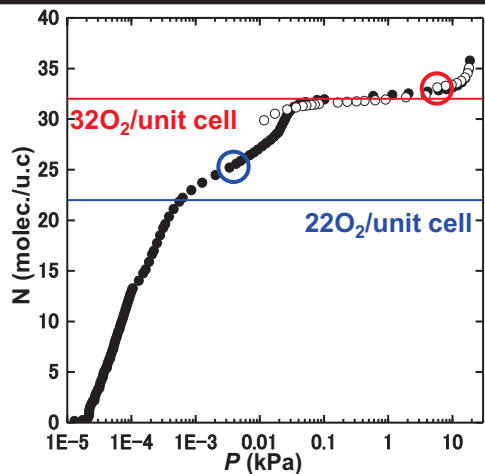
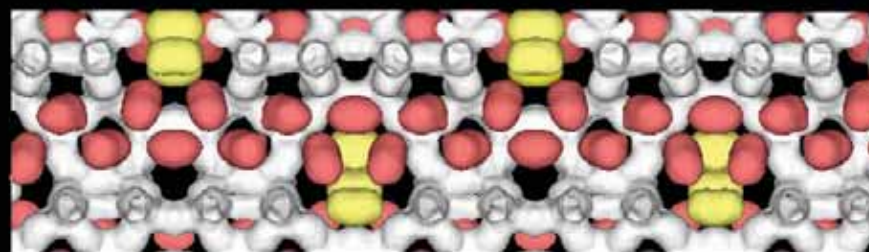
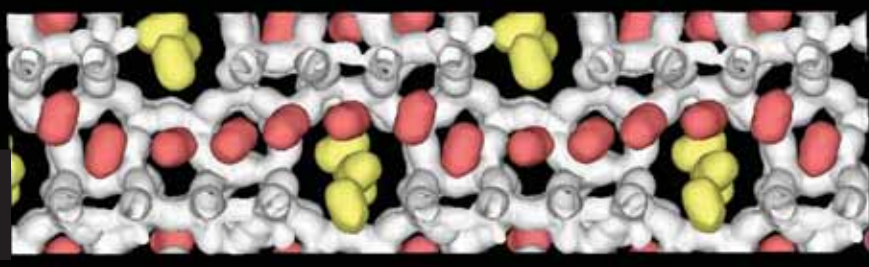
12O₂/unitcell
12O₂/unitcell

32O₂/unitcell



ジグザグ型細孔内酸素分子
直線型細孔内酸素分子

12O₂/unitcell
20O₂/unitcell



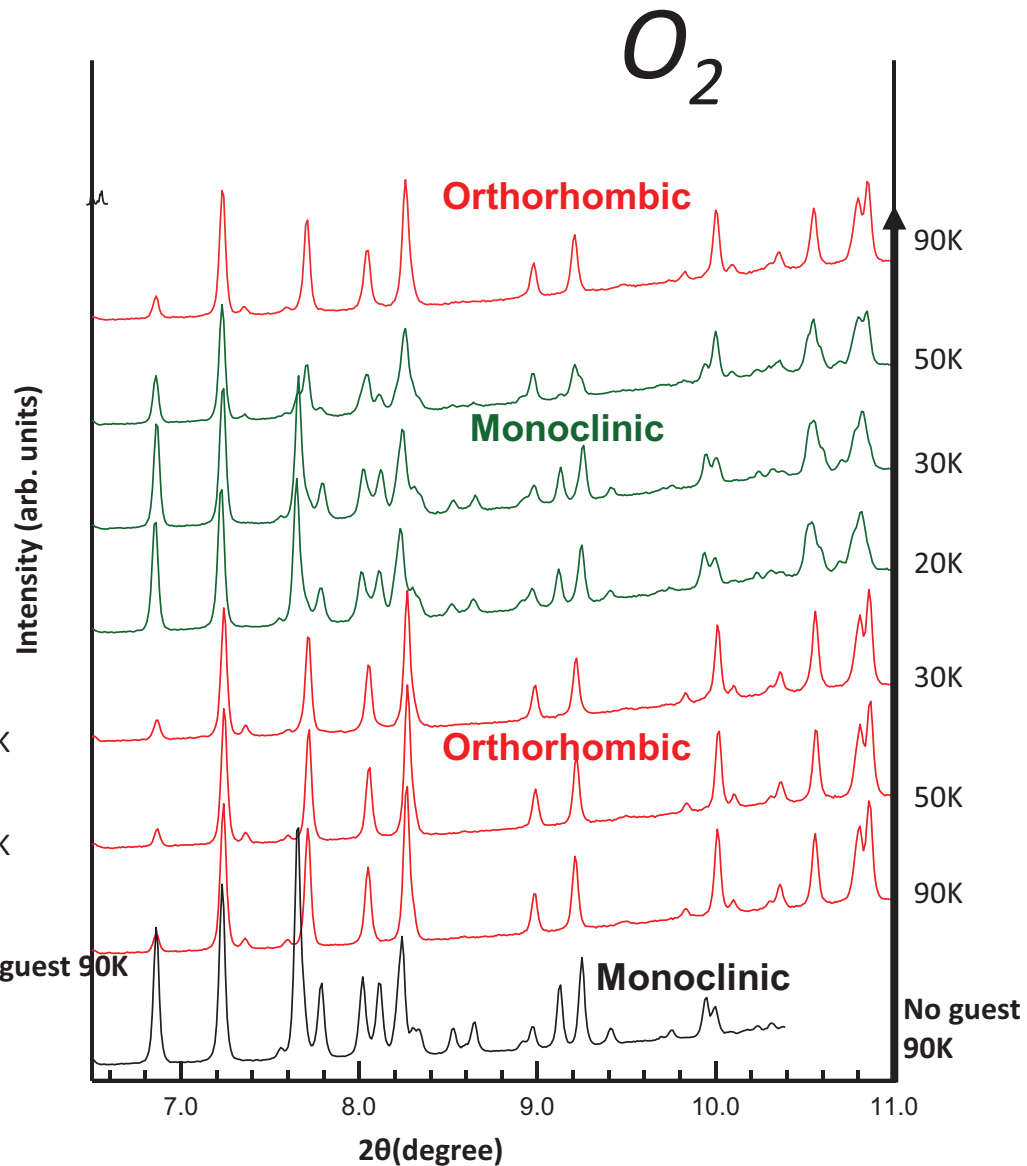
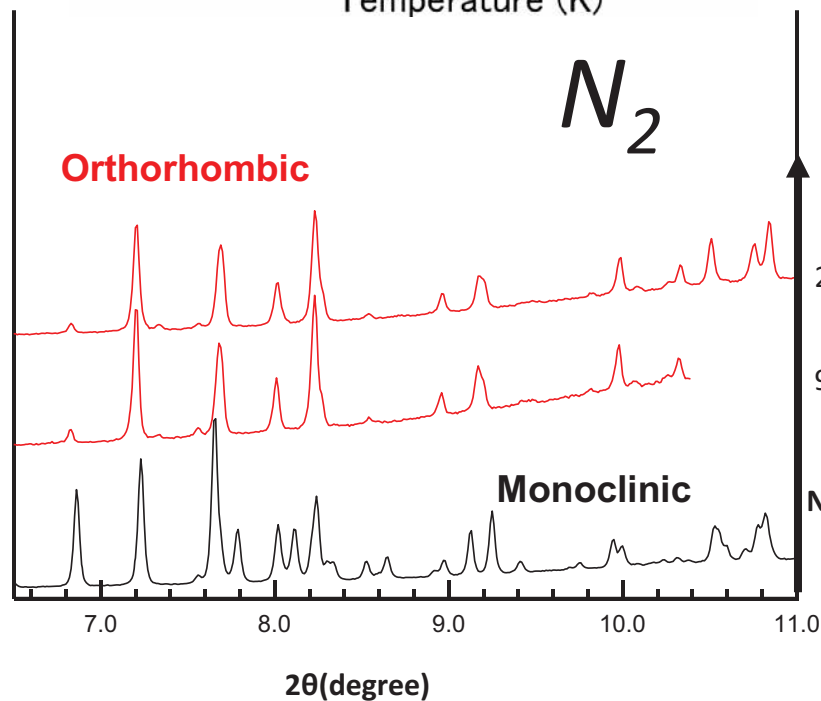
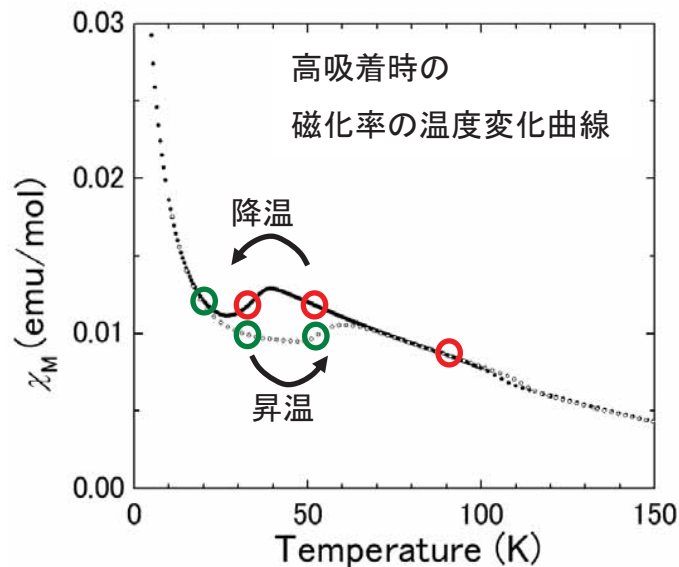
24O₂/unitcell

Monoclinic $P12_1/n1$
 $a=19.8272(2)\text{\AA}$
 $b=20.0911(2)\text{\AA}$ $\beta=90.9615(9)^\circ$
 $c=13.3501(1)\text{\AA}$
 $V=5279.21\text{\AA}^3$
 O₂導入圧 0.018 kPa

32O₂/unitcell

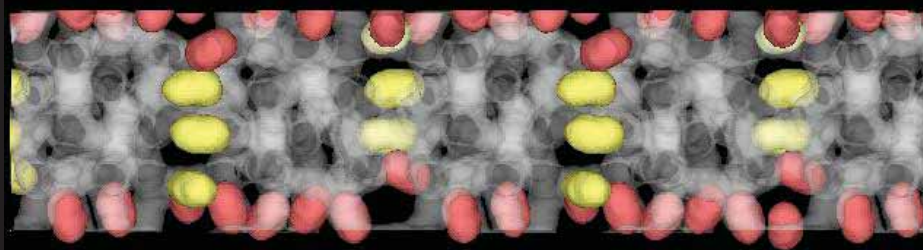
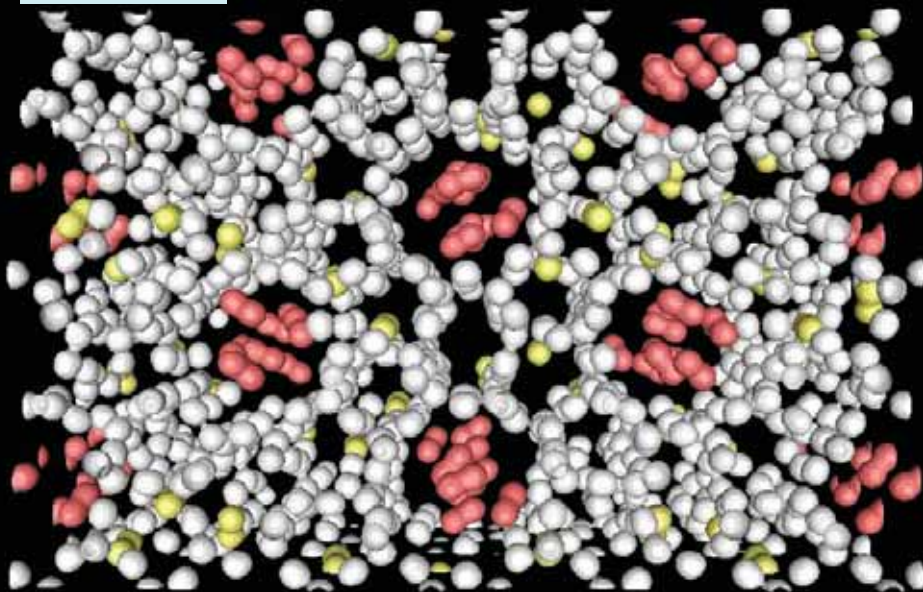
Orthorhombic $Pnma$
 $a=19.9474(2)\text{\AA}$
 $b=19.9341(2)\text{\AA}$
 $c=13.3797(1)\text{\AA}$
 $V=5320.29\text{\AA}^3$
 O₂導入圧 5.14 kPa

酸素吸着MFIゼオライトの粉末回折パターンの温度変化



酸素吸着MFIゼオライトのMEM電子密度分布

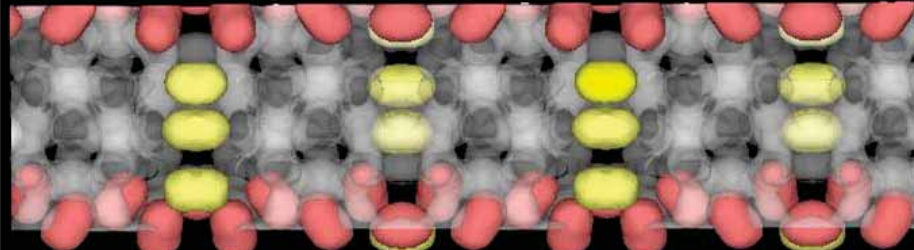
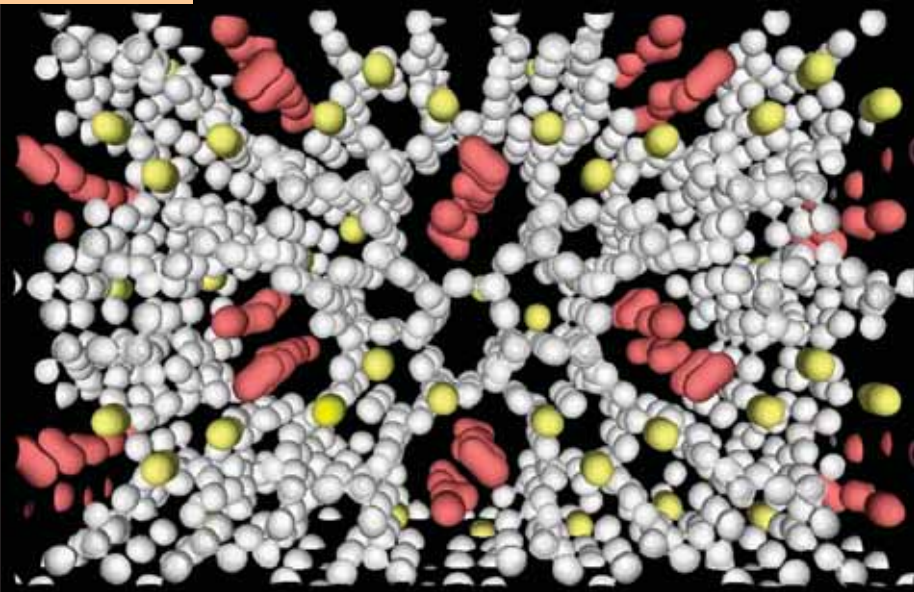
20K



Monoclinic $a = 19.8356(3) \text{ \AA}$
 $P12_1/n1$ $b = 20.1044(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90.947(2)^\circ$
 $c = 13.3830(2) \text{ \AA}$
 $V = 5263.10 \text{ \AA}^3$

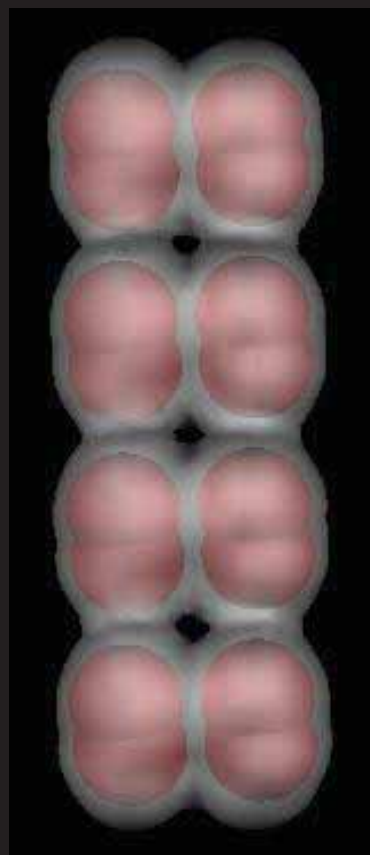
90K

O₂ 5.14 kPa



Orthorhombic $a = 19.9474(2) \text{ \AA}$
 $Pnma$ $b = 19.9341(2) \text{ \AA}$
 $c = 13.3797(1) \text{ \AA}$
 $V = 5320.29 \text{ \AA}^3$

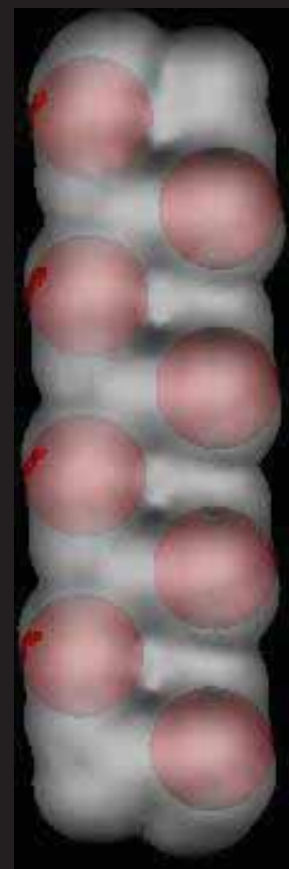
吸着分子による細孔表面の形状の変化



O₂



N₂



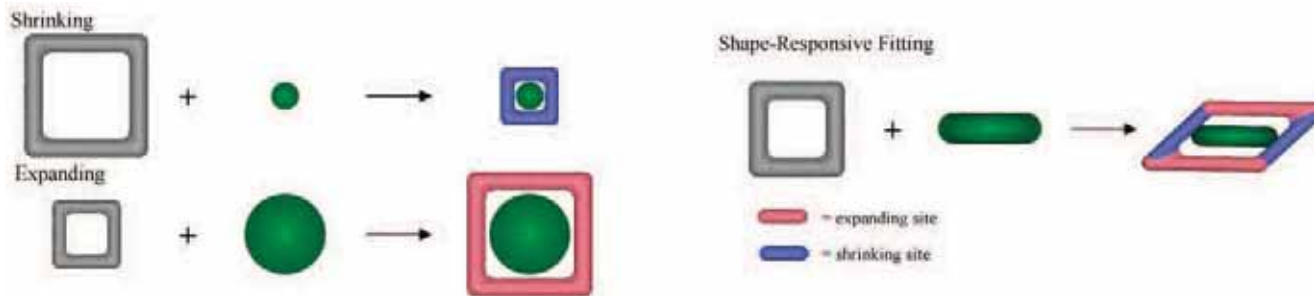
CH₄



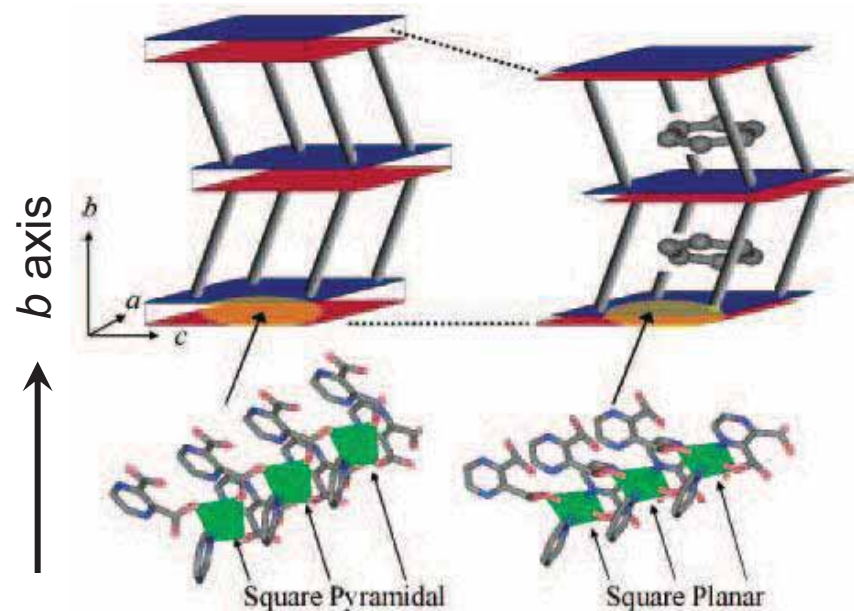
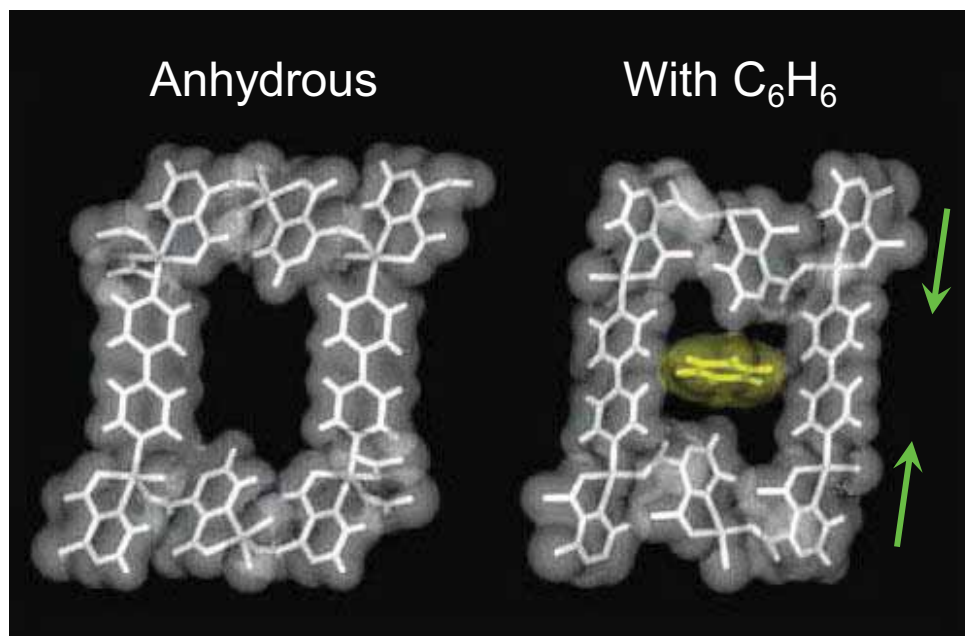
Ar

ゲスト分子の形状に応答する多孔性配位高分子の骨格構造

R. Matsuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14063 (2004)



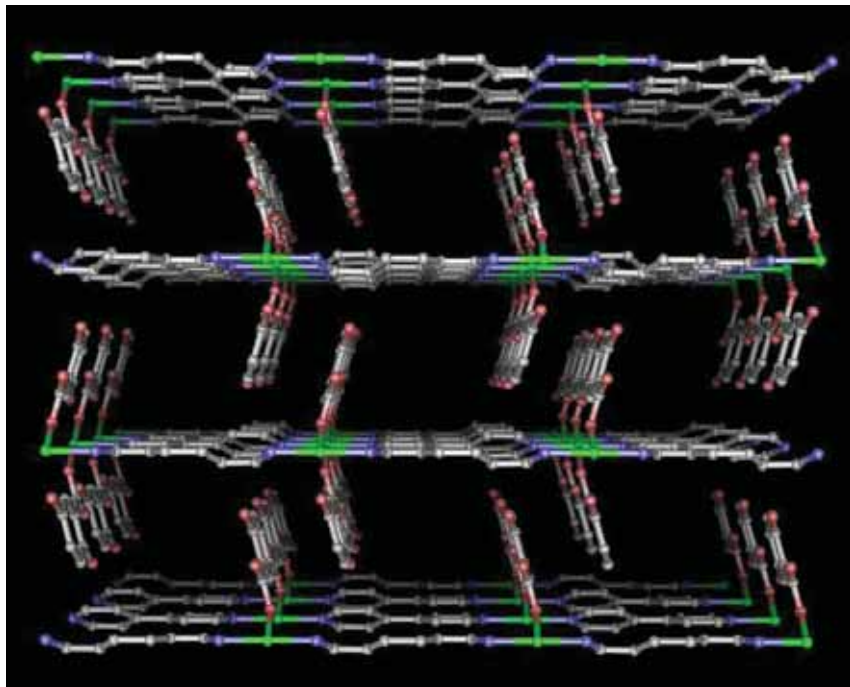
CPL-2 : pillar = 4,4'-bipyridine



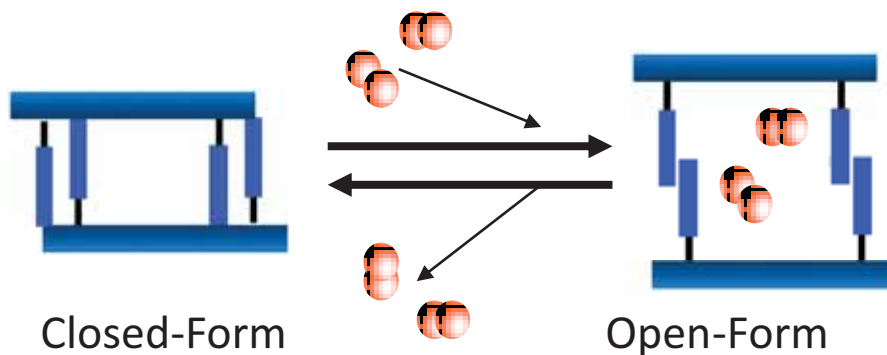
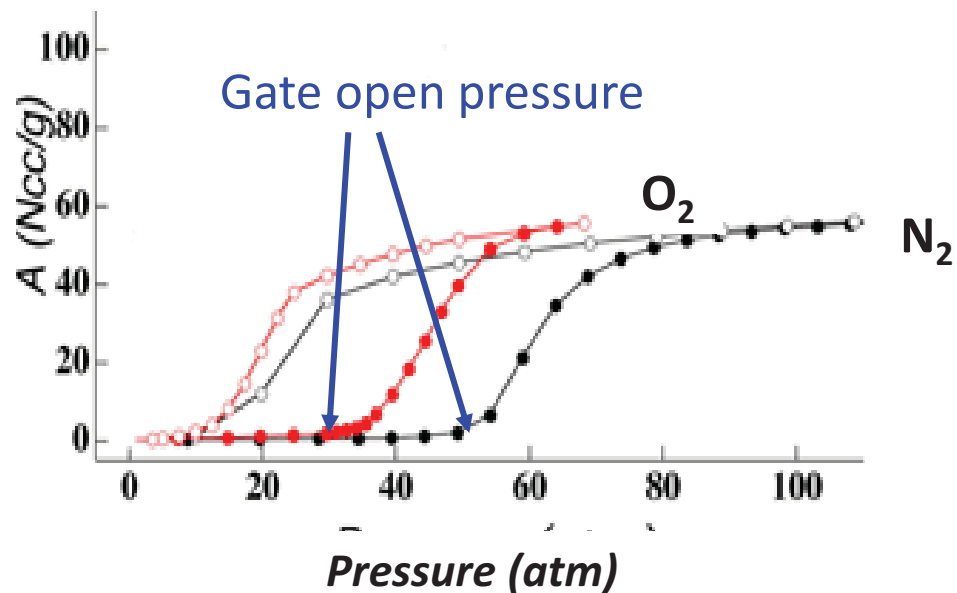
Lattice shrinks in the direction of *b* axis with adsorption

マジック・ゲート骨格構造を持つ多孔性配位高分子

CPL-p1 : $[\text{Cu}_2(\text{dhbc})_2\text{bpy}]_n$

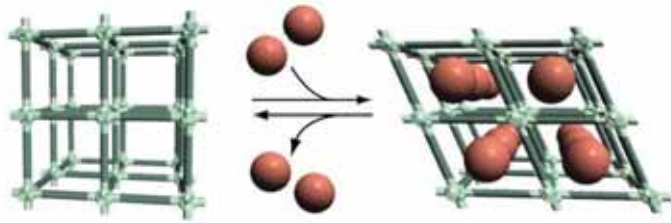


R. Kitaura *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2003)



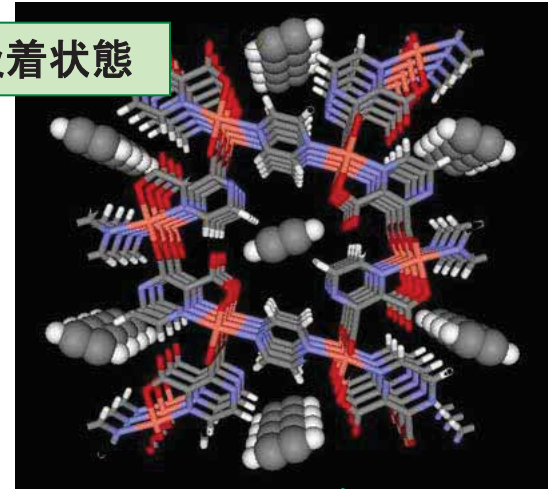
吸着による結晶格子の膨張は20%以上にも及ぶ

ガス吸着過程の観測

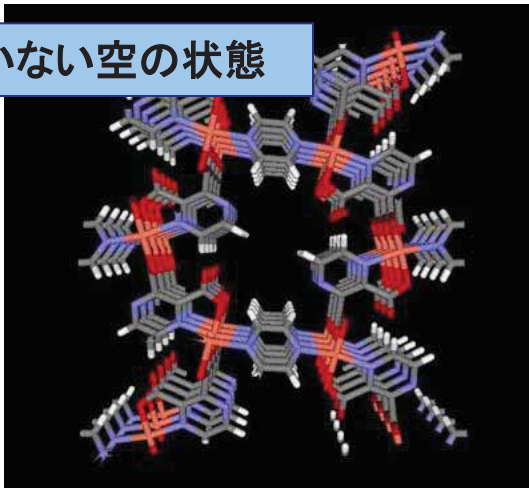


気体の効率的吸脱着には、
“ ゲスト分子に応答する柔軟な構造変化 ”
が極めて重要

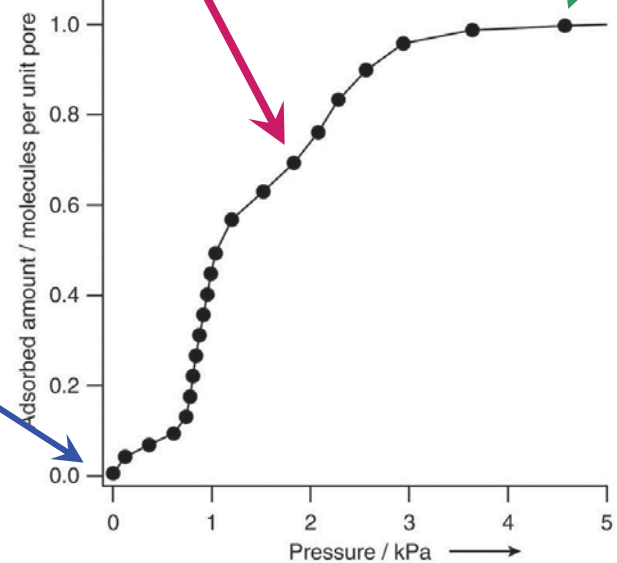
飽和吸着状態



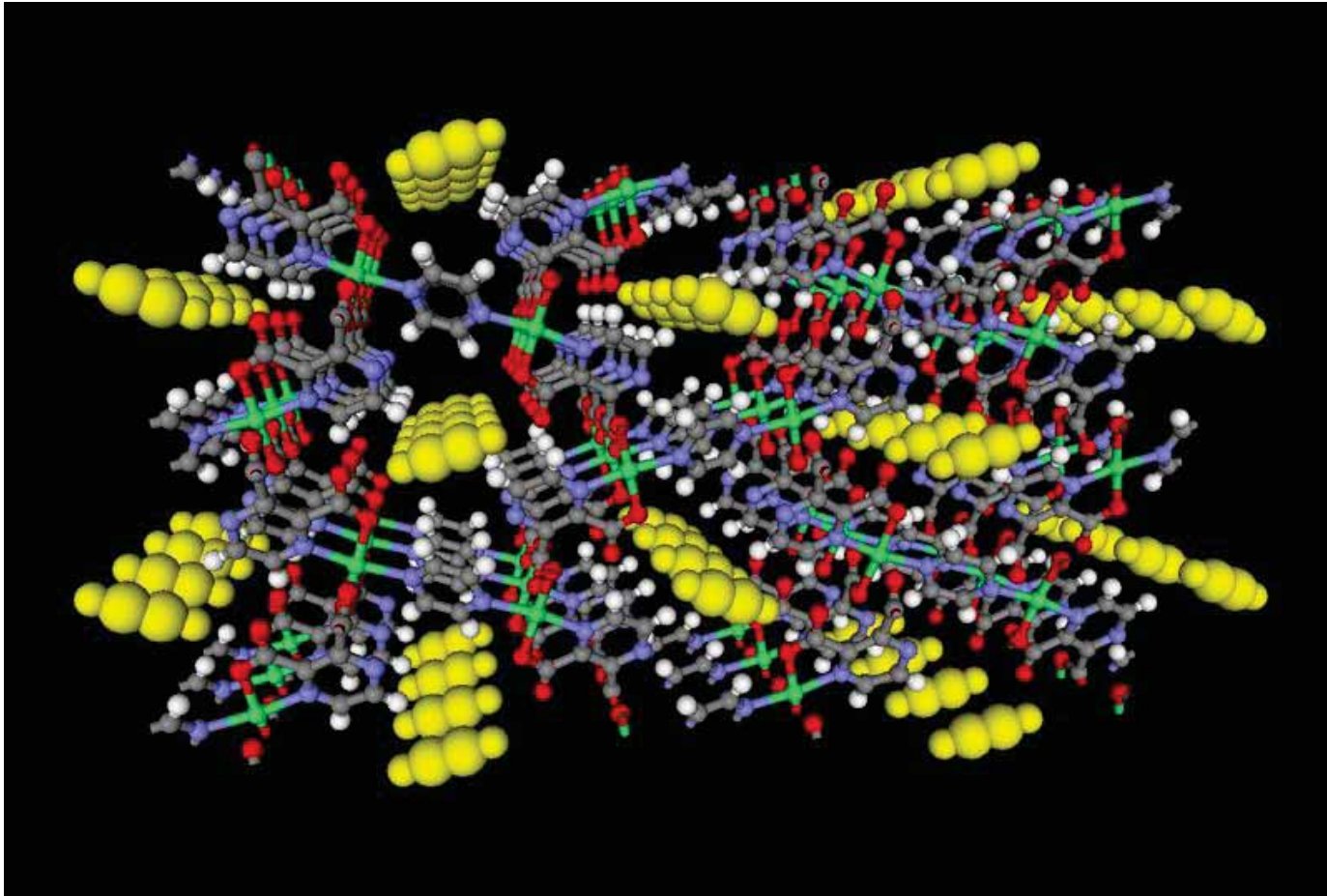
吸着していない空の状態



吸着中間状態



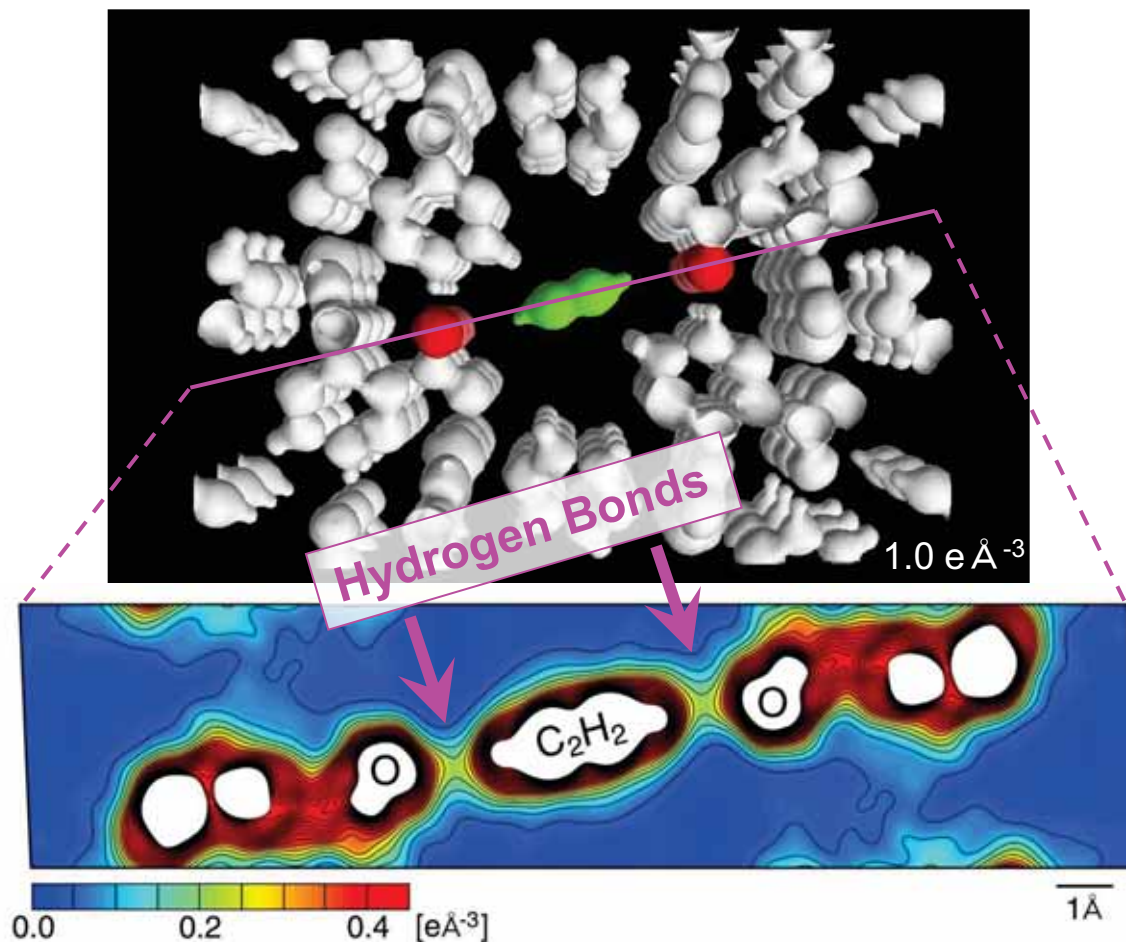
ナノ細孔へのアセチレン分子の吸着構造



アセチレン分子の密度 0.434 g cm^{-3} = 対応する圧力は **40 MPa**

圧縮限界 0.2 MPa のおよそ **200倍** に相当する高密度で貯蔵されている

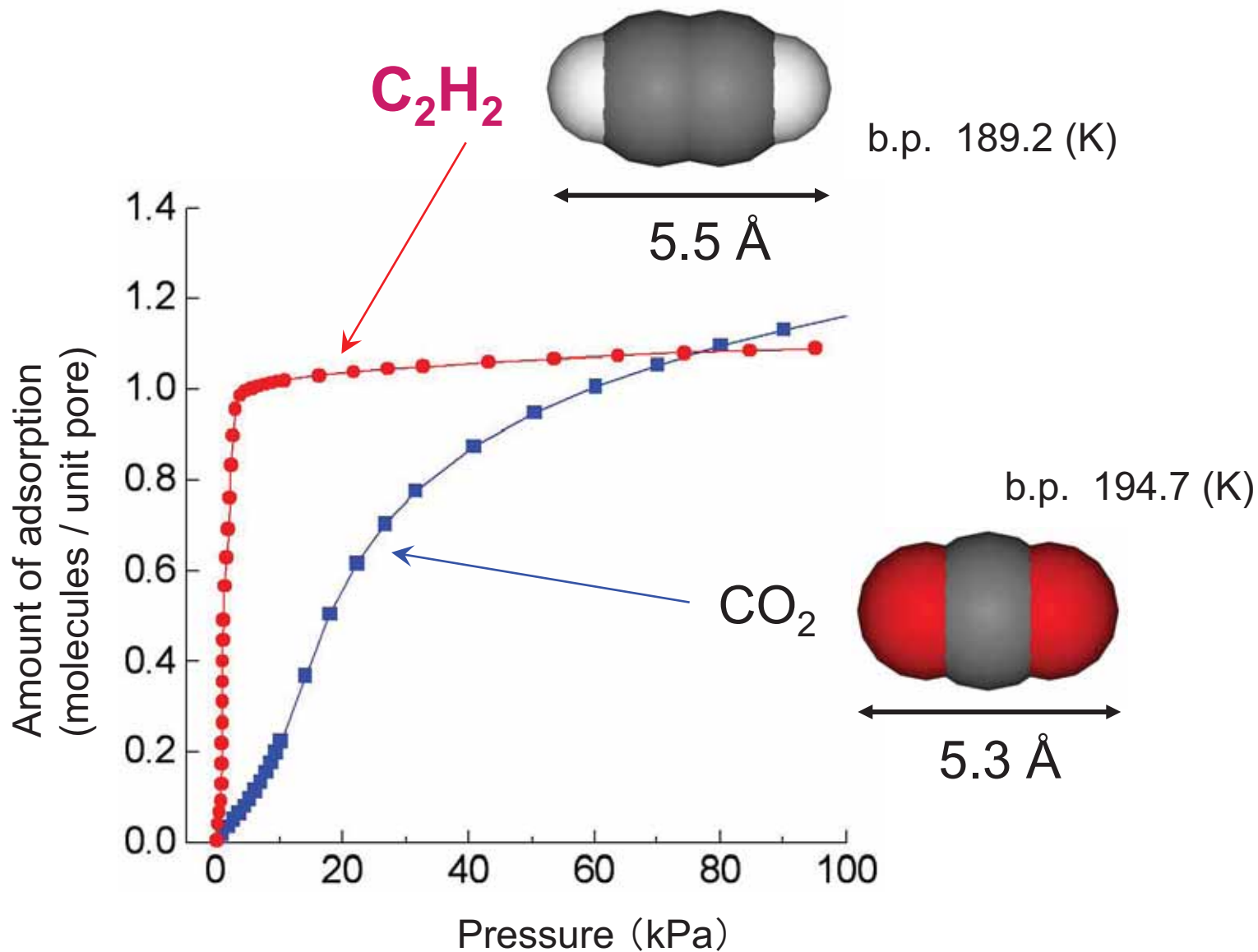
アセチレン吸着CPL-1のMEM電子密度分布



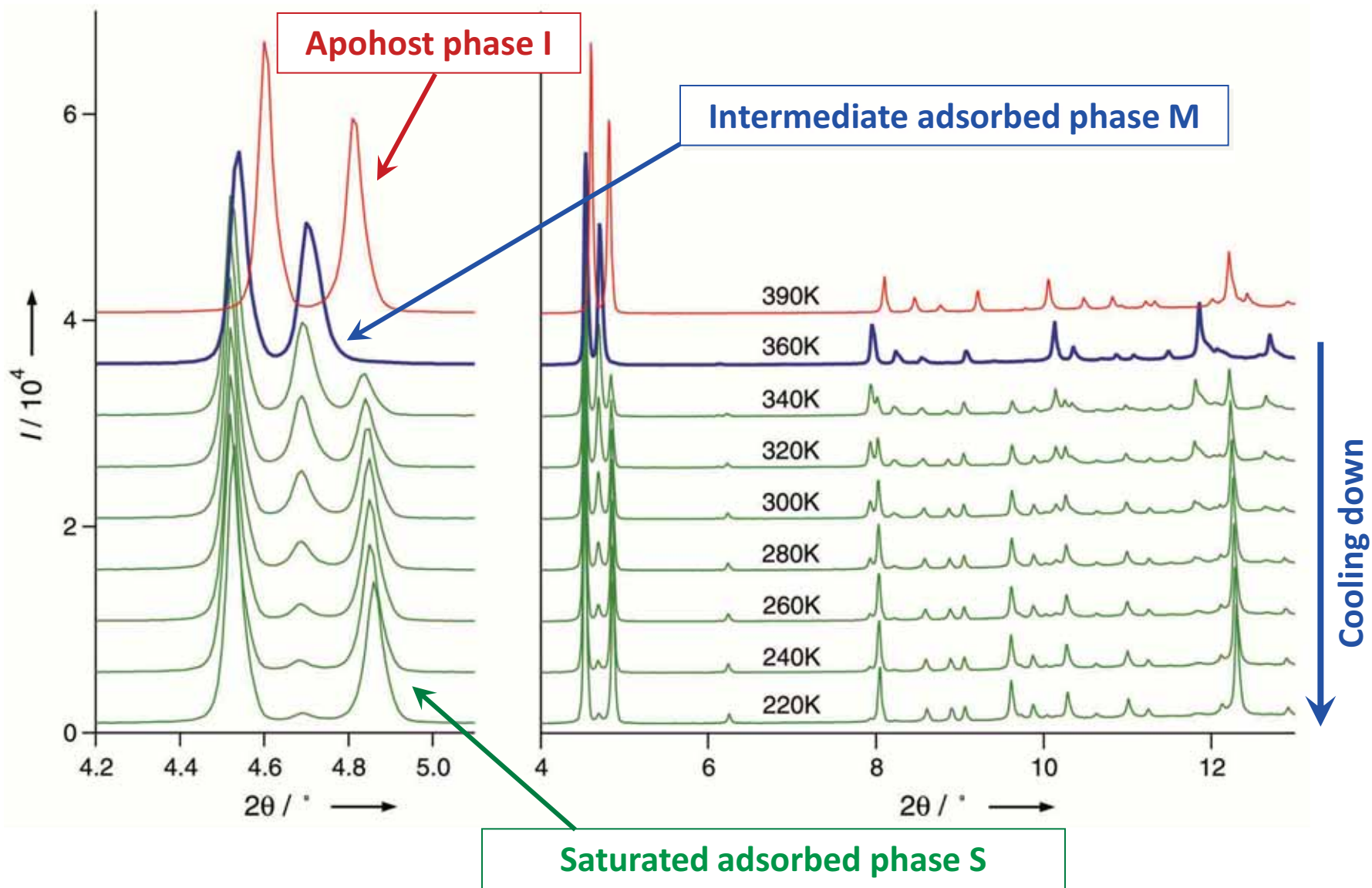
R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **436**, 238 (2005)

細孔内に配置された吸着活性点との水素結合による分子の捕捉

270KにおけるCPL-1のアセチレンガス吸着等温線



150kPaにおけるアセチレン吸着CPL-1の粉末回折データの温度変化

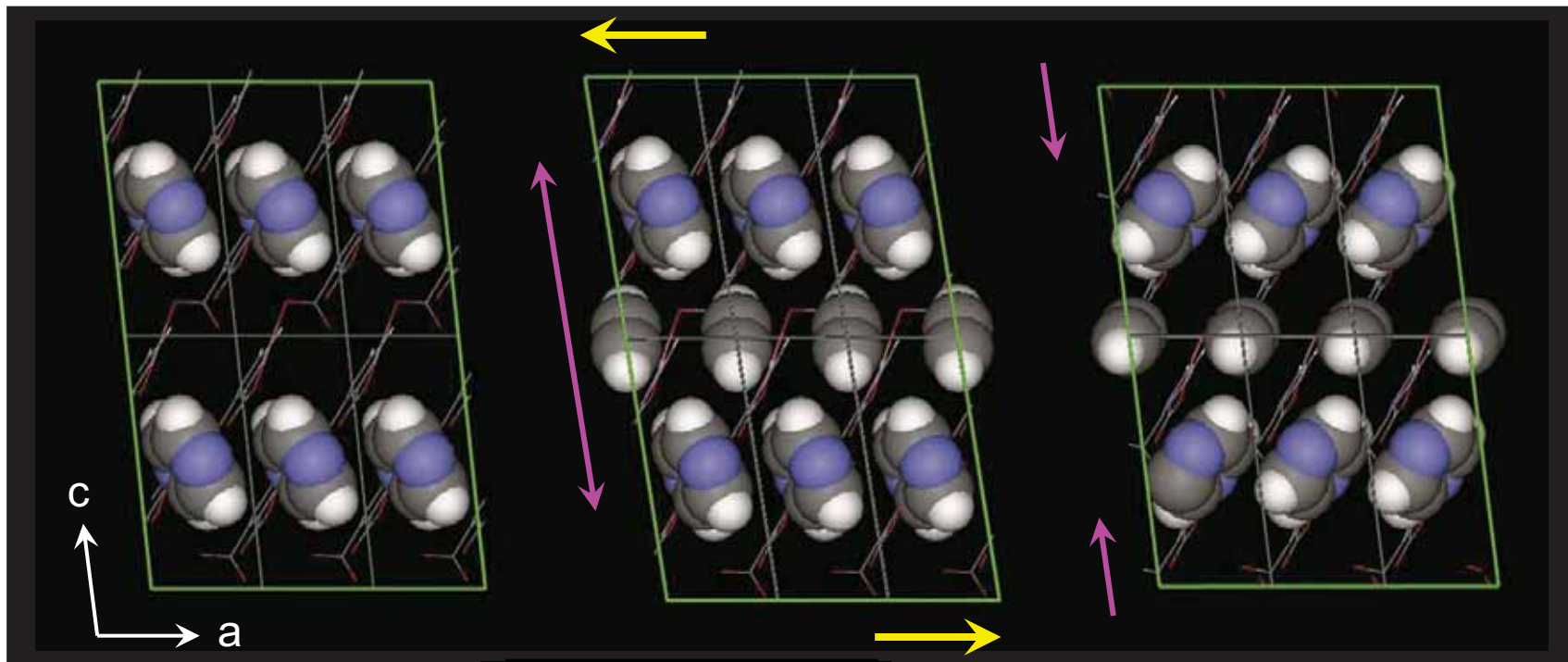


CPL-1へのアセチレン吸着過程の構造変化

吸着しない空の状態
0 %

吸着中間状態
~70 %

飽和吸着状態
100 %

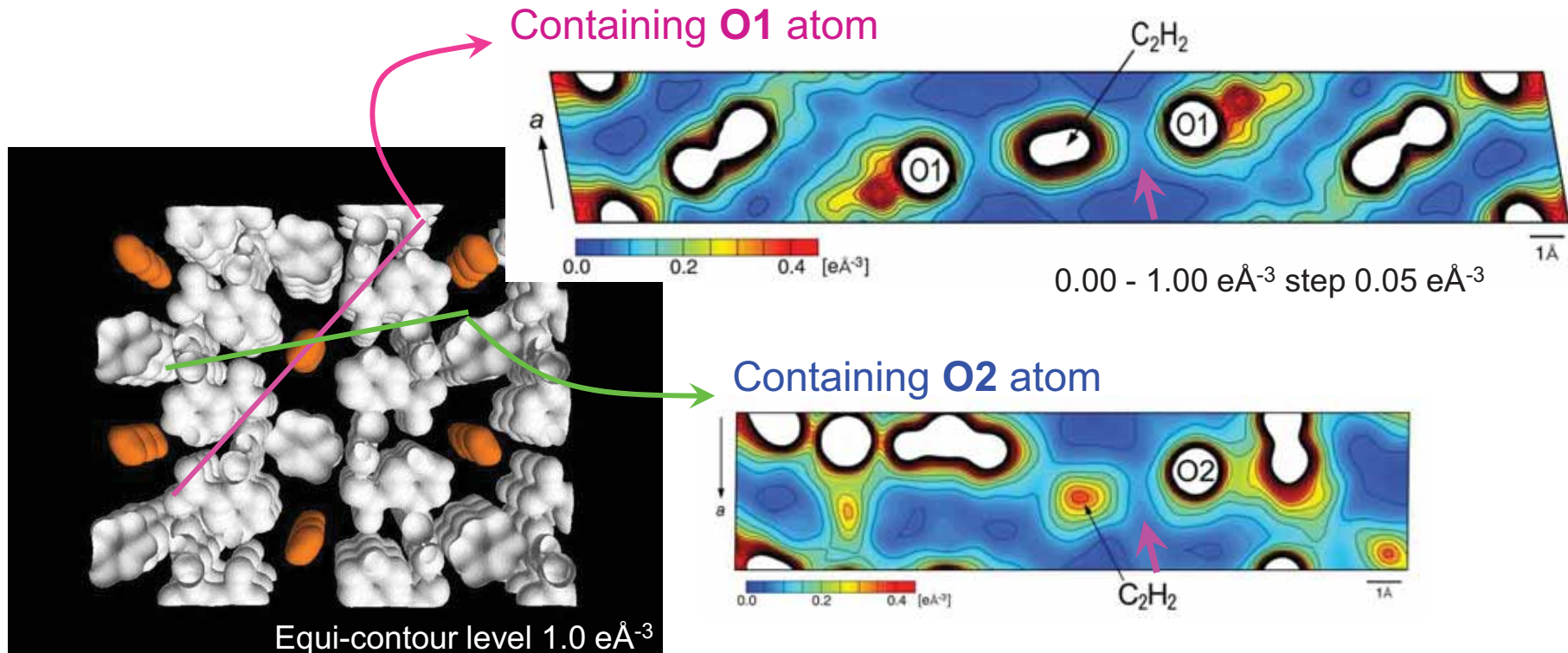


1次元細孔の方向 \longrightarrow

$V_{\text{cell}} [\text{\AA}^3]$ 1019.25(5) $\xrightarrow{\text{expand}}$ 1063.03(6) $\xrightarrow{\text{contract}}$ 1036.18(3)

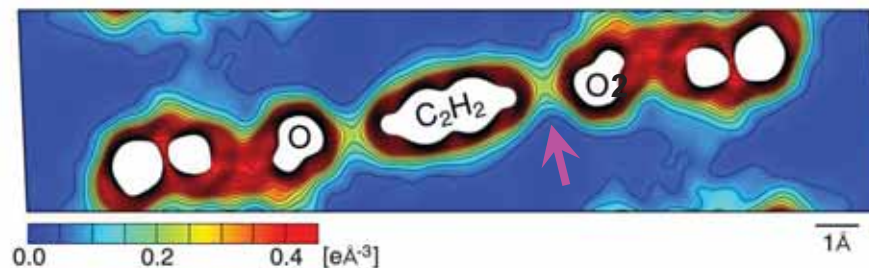
細孔骨格を構成している分子の向きが大きく変化

アセチレン吸着CPL-1のMEM電子密度分布



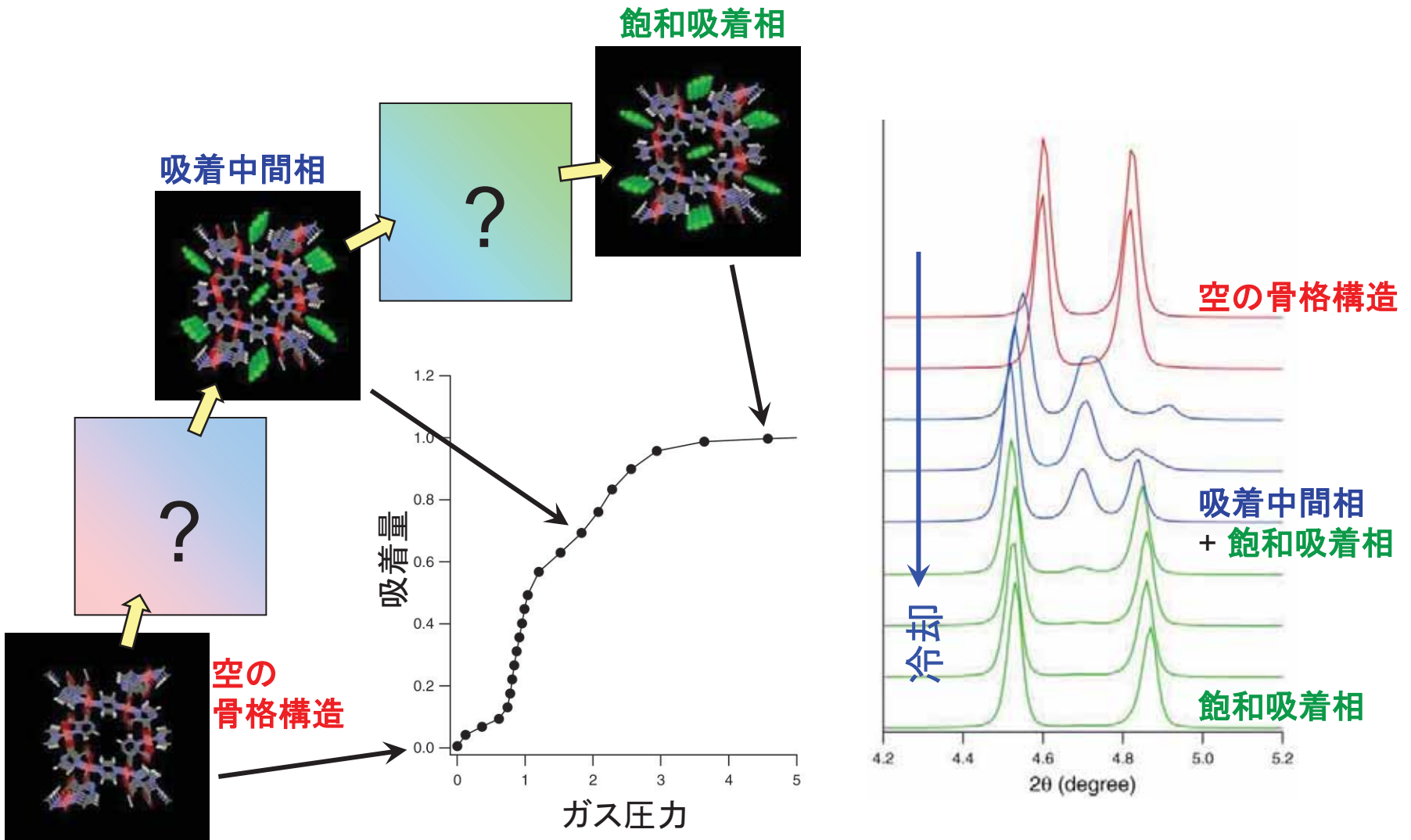
Interaction between the acetylene and pore wall is rather weaker in phase M than that in the saturated phase S.

Containing O2 atom in saturated adsorbed phase S



ガス吸着ダイナミクス研究のための時間分解X線回折データ測定

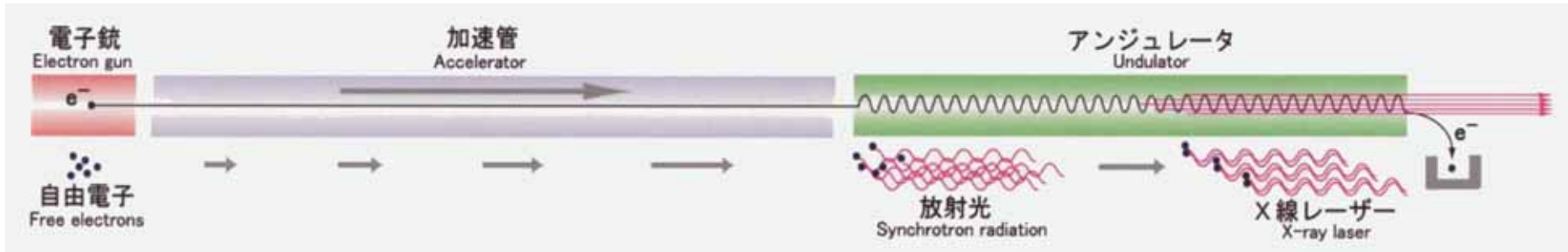
多孔性金属錯体のナノ細孔への動的ガス吸着過程を観測、可視化し、ガス分子とナノ細孔の相互作用の本質を解明して、新しい材料を創出する。





X線自由電子レーザー計画 (国家基幹技術)

XFEL(X-ray Free Electron Laser) Project



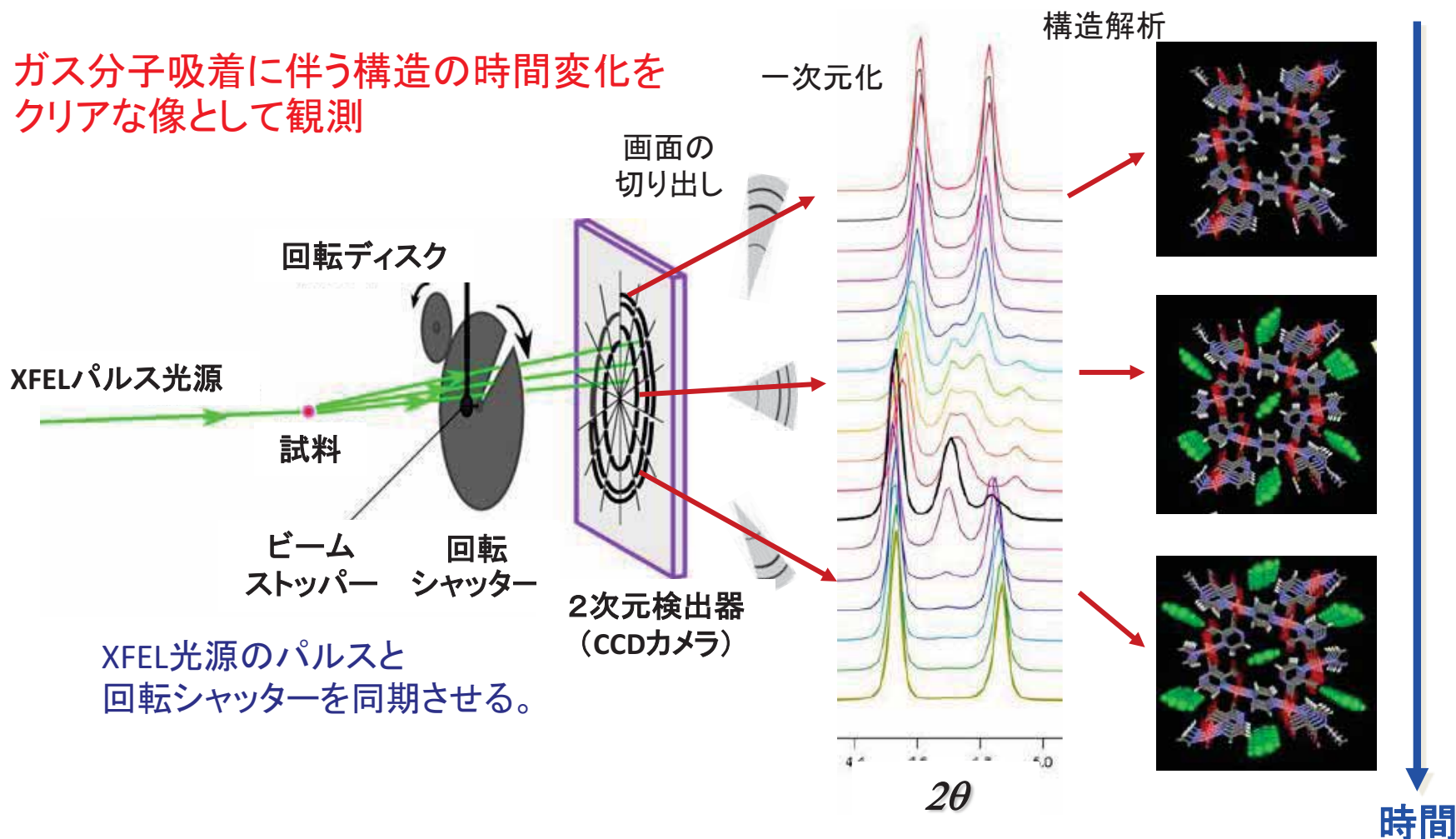
X線自由電子レーザー施設 SACLA

2011年6月 レーザー発振(1.2Å)

“超高輝度”で“非常に干渉性の高い”光

不可逆過程観測用時間分解X線回折データ測定法

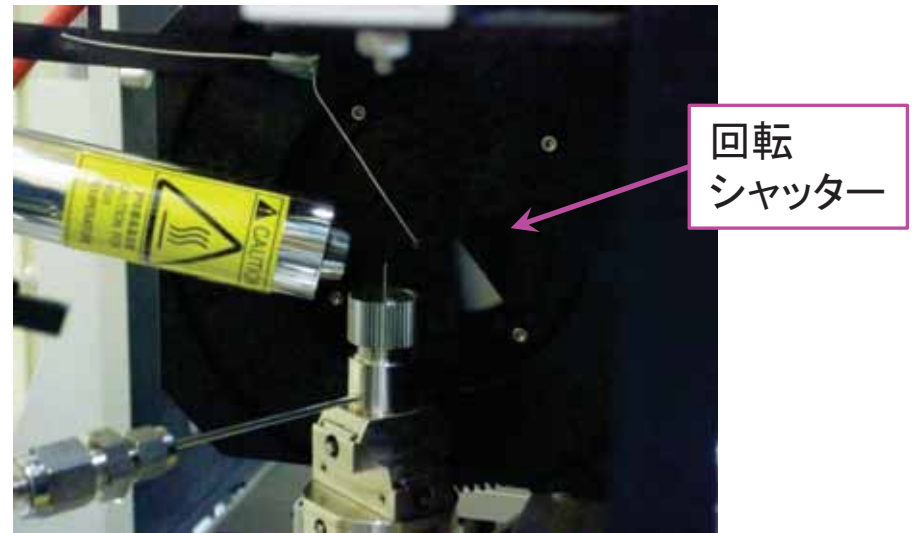
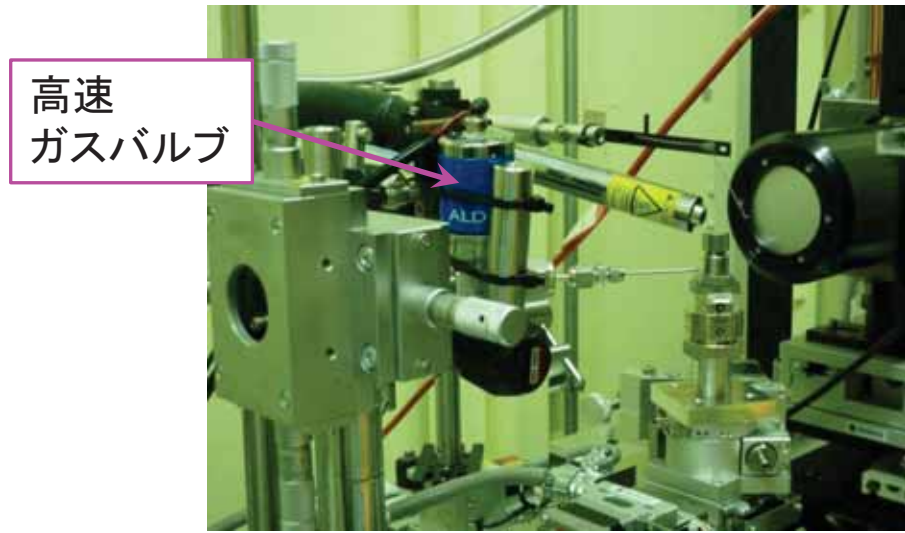
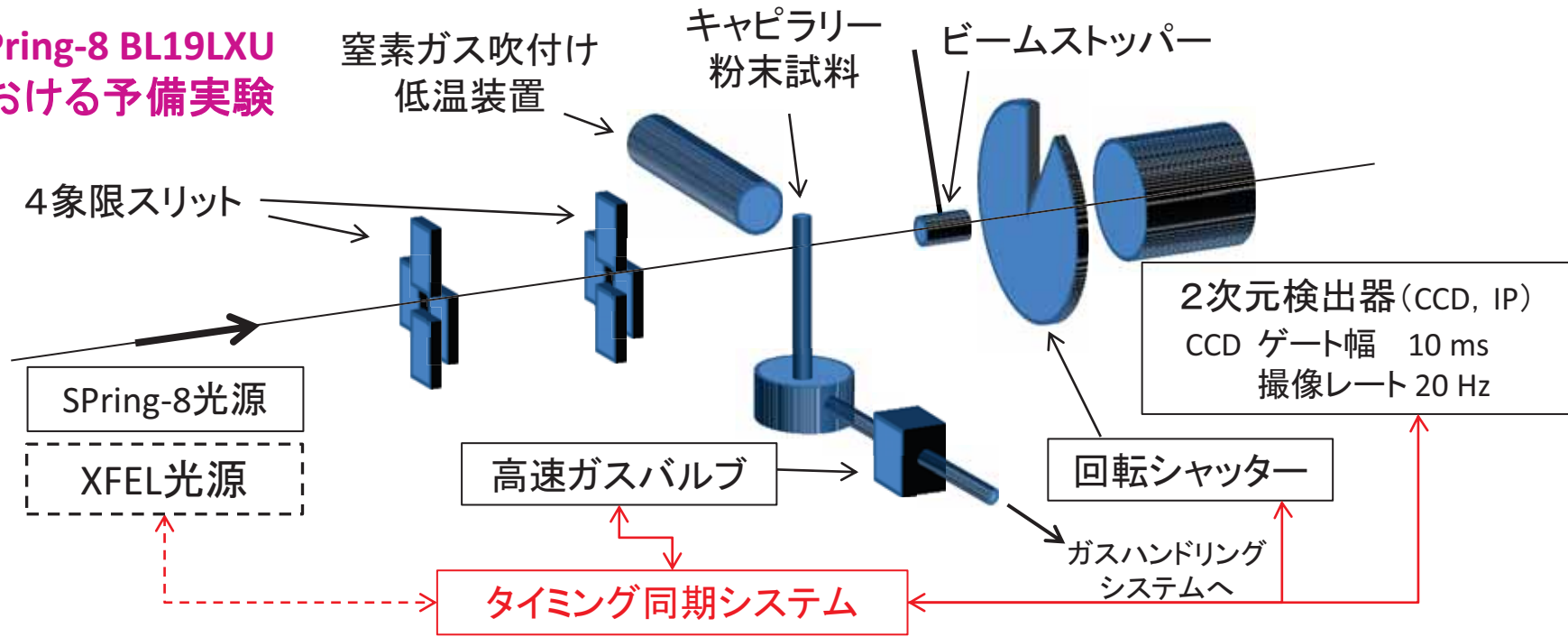
ガス分子吸着に伴う構造の時間変化を
クリアな像として観測



1. 不可逆過程の観測、ワンショットで全回折データを測定可能な粉末法を採用
2. 60Hzでのストロボ写真を得るための高速の時間分解測定
ゲート付きのCCDカメラを用い、最小数ミリ秒のゲートや露光時間を想定し、
解析可能な統計精度のデータが得られるよう条件を検討

時間分解X線回折データ測定の実験レイアウト

SPring-8 BL19LXU における予備実験

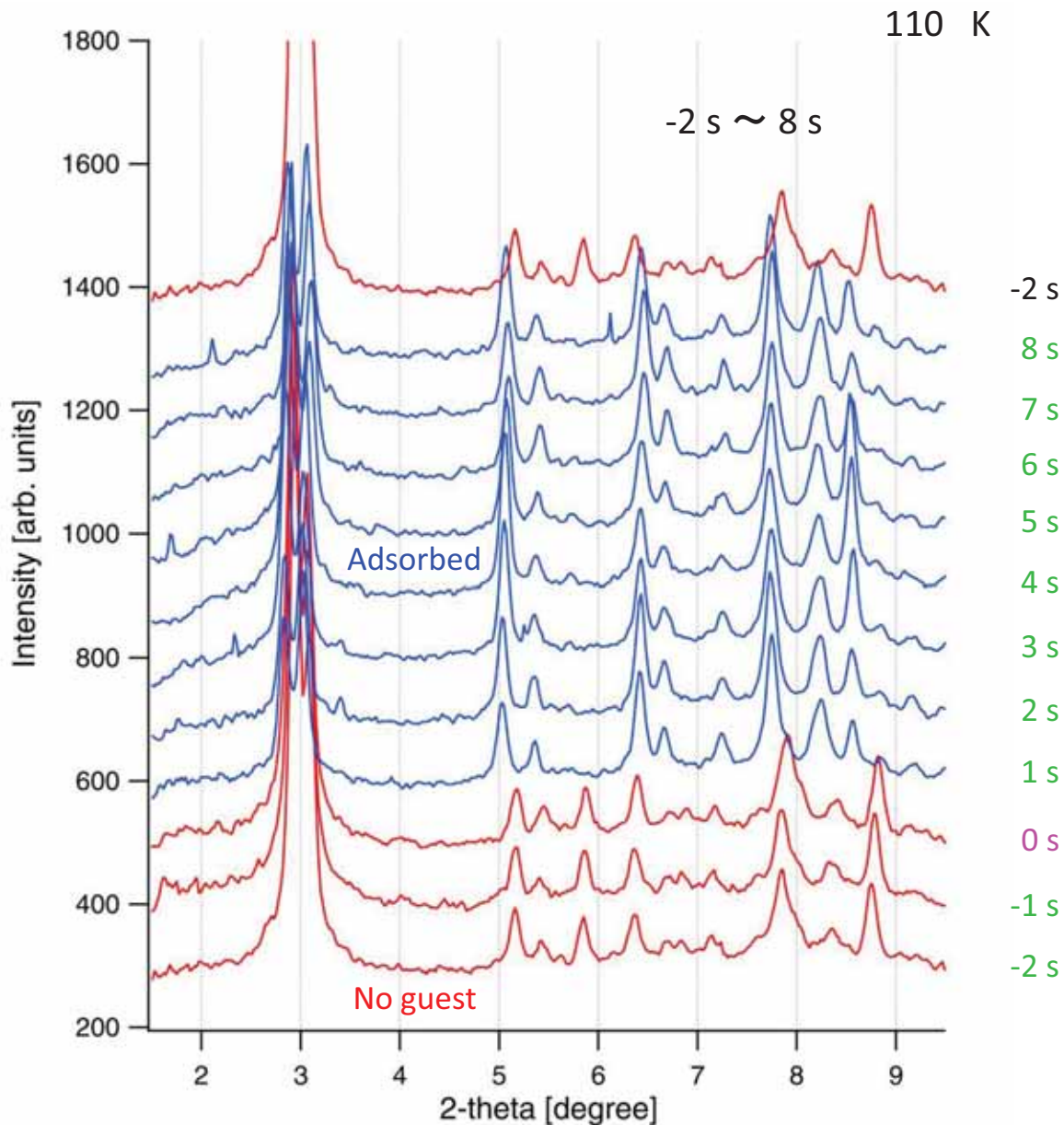
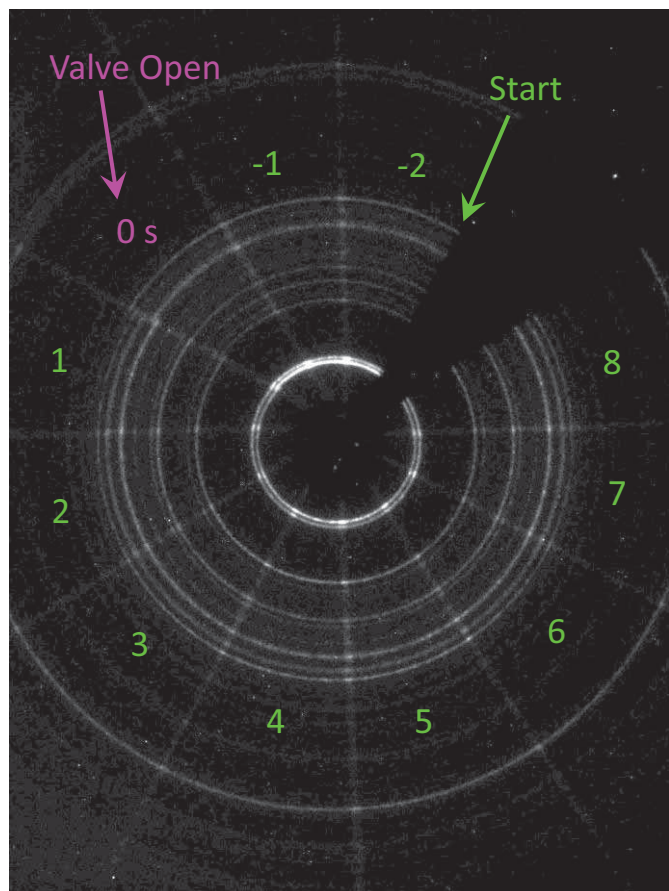
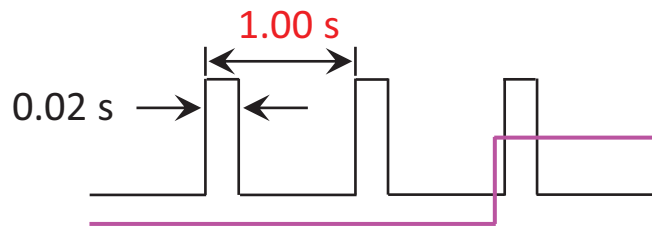


CPL-1酸素吸着過程の時間分解回折データの測定(時間分解能 1 s)

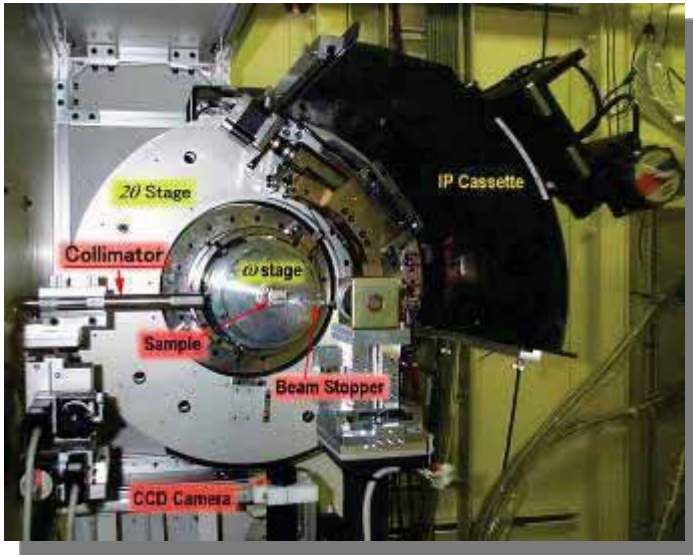
Exp. time / shot 0.02 s (20 ms)
Interval time 1.00 s

Gain 80

G80Exp20ms110K329.ipw



粉末回折ビームラインBL02B2におけるDebye-Scherrer法



▪ SPring-8のX線

輝度の高いX線

微量試料からでも十分な回折強度

エネルギー分解能が高い($\Delta E/E \approx 10^{-4}$)

高角領域でも幅の細い回折線

高エネルギー($\sim E=35\text{KeV}, \lambda = 0.35 \text{ \AA}$)

高い実空間分解能($d > 0.3 \text{ \AA}$)

▪ イメージングプレートを用いた透過法

デバイリングから試料の質の評価が容易。

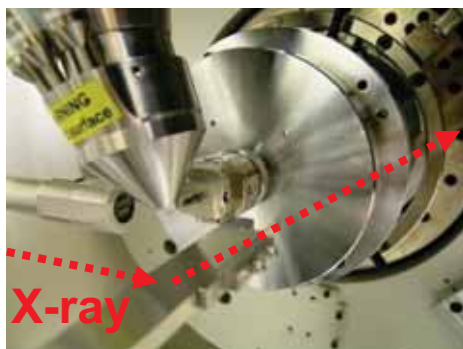
データ全体の統計精度が高い。

すべての回折線が同時に測定されるので、入射ビームの変動の影響を受けない。

測定中の稼働部が少なく、装置による系統誤差が混入しにくい。

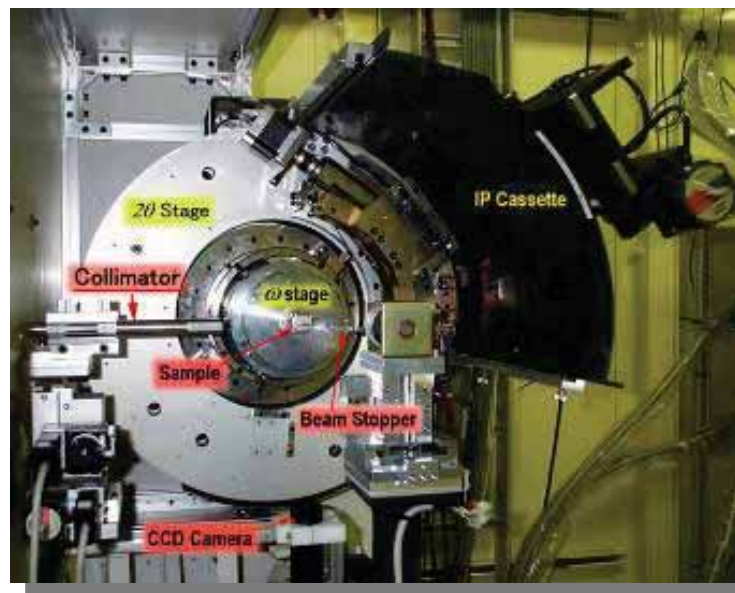
回折データ全体として質の高い強度データが得られ、
静的な構造を精度良く調べることが可能。

大型Debye-Scherrerカメラの各種アタッチメント

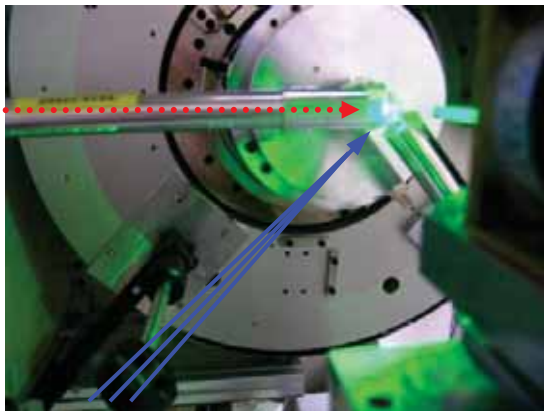


温度変化

- ・N₂ガス吹付け 90 – 1000 K
- ・Heガス吹付け 15 – 100 K
- ・He循環型クライオスタット 15 – 300 K

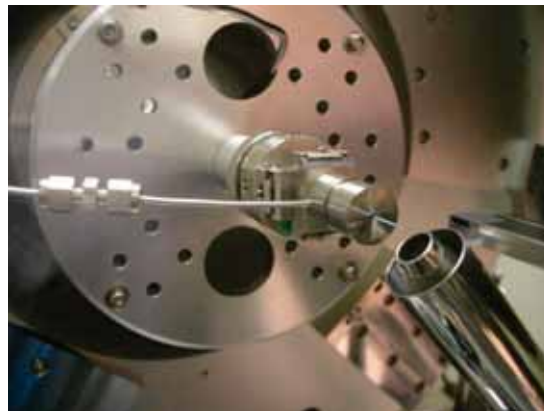


光誘起

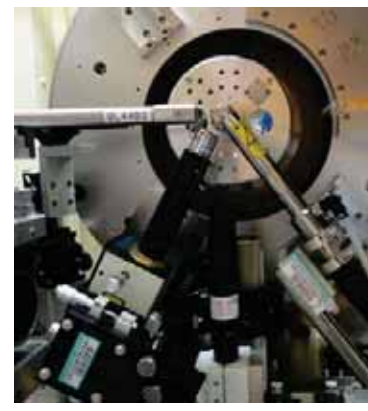


Laser

ガス吸着



ラマン散乱



光吸収スペクトル, 電場印加, 磁場誘起 など