

金属有機構造体(MOF)へのゲスト分子ドーピングに関する理論的研究

Theoretical Study of Guest Molecule doping to Metal-Organic Framework

東京理科大¹, 物材機構²

○(M1)森田巧^{1,2}, 高相圭¹, 山崎隆浩², 奈良純², 田中喜典², 大野隆央², 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Science¹, NIMS²

°T. Morita¹, S.-G. Koh¹, T. Yamasaki², J. Nara², Y. Tanaka², T. Ohno², K. Kinoshita¹

E-mail: 1519539@ed.tus.ac.jp

【序論】 金属有機構造体(MOF)は金属イオンと有機配位子の配位結合により自己組織的に形成される3次元ナノ多孔性材料であり、磁性や触媒特性などの機能を付与することが可能で多様性に富む^[1]。BetardらはMOFの一種であるHKUST-1に電子受容体TCNQを付与することでワイドギャップなMOFの導電性を向上させられることを報告している^[2]。しかし、MOFの電子構造の詳細は明らかにされておらず、ドーピングによる電気伝導度の制御の指針が未だに定まらない状況である。本研究ではMOFに導入するゲスト分子の種類や密度を変えて第一原理分子動力学計算を行い、ゲスト分子によるMOFへのドーピングの効果を調査した。【計算方法】 本研究では第一原理分子動力学プログラムPHASE/0^[3]を用いた。Zn(II)とテレフタル酸ジアニオンからなるMOF-5の1つの細孔内に、電子受容体であるTCNQまたはF₄-TCNQをゲスト分子として導入し、分子の個数を変えての電子状態密度(DOS)による評価を行った。【結果及び考察】 MOF-5単体はエネルギーギャップ3.5 eVのワイドギャップな材料であることがわかり、これはAlvaroらの実験と一致する^[4]。これにゲスト分子TCNQを1個導入すると中間準位(LUMO準位)が価電子帯上端から1.1 eVに発現して、さらに3個導入した結果、最小で0.6 eVに中間準位が現れた。また、ゲスト分子をF₄-TCNQに変更しても同様に中間準位が現れて、1個導入で0.7 eV、3個導入では0.5 eVに中間準位が生じた。どちらのゲスト分子でも導入する分子の個数が多いほど中間準位が価電子帯に接近する傾向が示された。これは導入した分子の個数、すなわち密度を高めたことによりゲスト分子間の距離が短くなり縮退が解けたことに起因するものと推測される。以上から、ゲスト分子の密度を高めることでドーピングしたゲスト分子がアクセプターとして機能し、MOF-5の導電性を向上させられる可能性が示された。

【引用文献】 [1] A. Betard *et al.*, Chem. Rev.112, 1055 (2012). [2] A. A. Talin *et al.*, Science 343, 66 (2014). [3] T. Ohno *et al.*, SC '07 Proceedings of the 2007 ACM/IEEE conference on Supercomputing, Article No. 57 (2007). [4] M. Alvaro *et al.*, Chem. Eur. J. 13, 5106 (2007). 【謝辞】 本研究は、NIMSのスバコンシステムを用いて得られた。

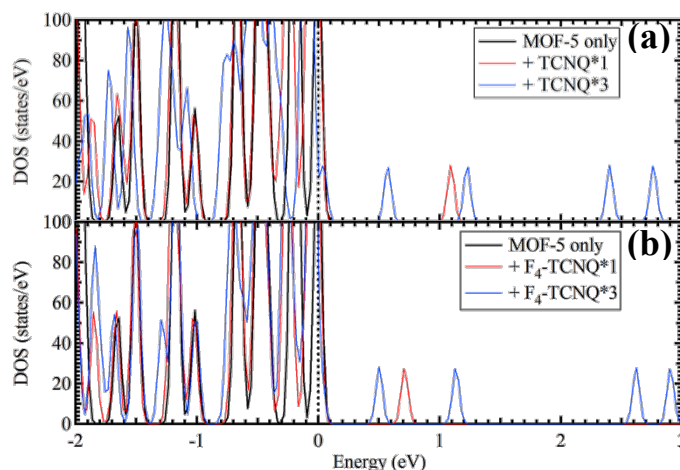
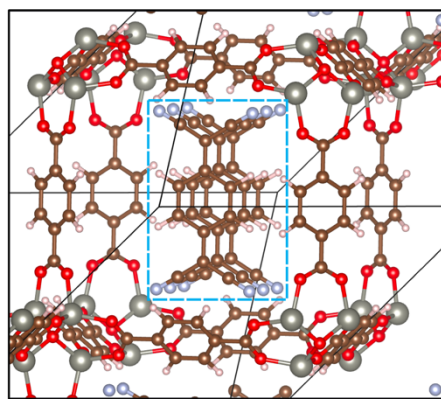


Fig.1 TCNQ*3 (surrounded by dashed line) Fig.2 Density of States for MOF-5 that (a) TCNQ or (b) F₄-TCNQ were introduced into MOF-5.