

# GEMC法によるナノ多孔質体へのCO<sub>2</sub>吸着量の予測

## 概要

CO<sub>2</sub>の貯蔵・回収技術は近年のカーボンニュートラルの取り組みにおける重要な技術の一つです。金属有機構造体(Metal Organic Framework、MOF)、ゼオライトなどの多孔質体、クラスレート水和物などのナノ構造体はCO<sub>2</sub>を貯蔵・回収するための物質として着目されていますが、分子レベルでの現象の理解・観察が困難なために技術確立が容易ではありません。

これらの物質の解析が可能な原子スケールのシミュレーション手法のうち、特にモンテカルロ(MC)法は気相分子が固体に吸着する過程の解析に向いています。本書では、Winmostarを活用してTowhee[1]を使用し、MOFへのCO<sub>2</sub>吸着量を解析した事例を紹介します。

TowheeはギブスアンサンブルMC(GEMC)や配置バイアスMCなどの近年のMC法で主流となっているアルゴリズムに対応している高機能かつ汎用的なMC法のプログラムの一つです。TowheeのライセンスはGPLで、世界的に利用されています。

## 計算手順

複数の系の相平衡状態を直接計算するギブスアンサンブルMC法(Gibbs Ensemble Monte Carlo, GEMC)を使用し、CO<sub>2</sub>分子20個からなる気相の系と、MOF-5(IRMOF-1)の2x2x2のスーパーセルの相の系を計算しました。温度は298 K、圧力は0.25, 0.50, 0.75, 1.00 barの4条件に設定し、吸着等温線を作成しました。CO<sub>2</sub>、MOFの力場はそれぞれTraPPE[2]、Dreiding[3]にしました。MOFの電荷は文献[4]に従いました。各計算は100,000 MCステップ計算し、CO<sub>2</sub>、MOFの分子内自由度は固定しました。各MCステップは、総分子数分の操作からなり、並進移動操作、剛体回転操作、セルの拡大縮小操作、系間の分子移動操作を乱数的に選択しました。初期状態でCO<sub>2</sub>分子は気相のみに配置しました。静電相互作用の計算にはEwald法を使用し、相対誤差1e-6となるようにパラメータを調整しました。

MC法はTowheeで実行しました。入力ファイルの作成、計算の実行、入出力ファイルの可視化、結果解析には開発版のWinmostar V11を使用しました。

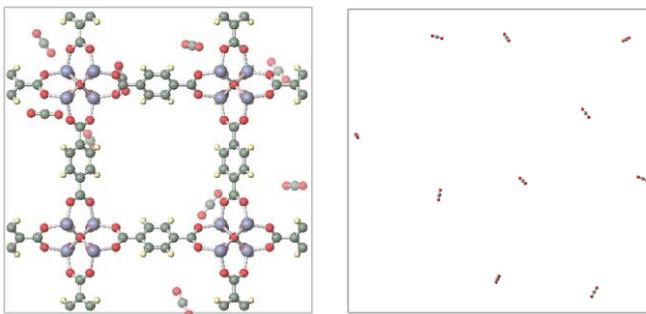


図1 P=1.00 barでのスナップショット

(左:MOF相、左: 気相、画像サイズに合わせ左図、右図独立に拡大縮小済み)

## 計算結果

図1にP=1.00 barでの計算のスナップショットを示します。初期状態ではMOF相にCO<sub>2</sub>が配置されていないに関わらず、GEMCにより気相とMOF相内のCO<sub>2</sub>の化学ポテンシャルが一致するよう自発的にMOF相内にCO<sub>2</sub>が配置されたことが分かります。

図2には吸着等温線について、本事例の計算値と先行研究[4]の計算値、実験値を示しています。CO<sub>2</sub>吸着量は文献[5]の方法を用いて算出されました。なお、先行研究[4]の計算では本事例と同じ力場を使用していました。図2より、本事例の計算結果は先行研究の計算値[4]に近い挙動を示しており、WinmostarからのTowheeの設定の妥当さが確かめられました。若干の値のずれに関しては、文献[4]に記載のない静電相互作用の設定等に由来すると考えられます。また、本事例の計算値については、ステップ数を増やすことでさらなる精度向上が期待されます。また、先行研究[4]では1相の計算でCO<sub>2</sub>の化学ポテンシャルを指定するグランドカノニカルMCを利用していますが、本事例ではGEMCを利用しており温度と圧力しか指定する必要がないため、より簡便に計算できたこととなります。

先行研究の実験値[4]にも概ね一致していることから、吸着等温線の実験値の予測にも利用できることが示されました。今回計算したMOF-5に限らず、他のMOFやゼオライト、クラスレート水和物などの構造体への気体分子の吸着解析にも利用できることが期待されます。

GEMCを利用すると、今回の固気吸着量の他にも気液平衡密度、蒸発熱、ヘンリー定数などの計算や複数相の相平衡状態のシミュレーションが可能となります。通常、それらの計算を実施するには大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いると作業を大幅に効率化できます。今後、WinmostarにおいてTowheeのGUI機能の追加、力場の種類の拡充、力場パラメータのチューニング機能の追加が予定されています。

## 対応ソルバ: Towhee

引用: [1] <http://towhee.sourceforge.net/>. [2] AIChE J, 47, 1676, (2001). [3] J. Phys. Chem, 94, 8897, (1990). [4] J. Am. Chem. Soc, 131, 18198, (2009). [5] J. Phys. Chem. B., 110, 9565, (2006).

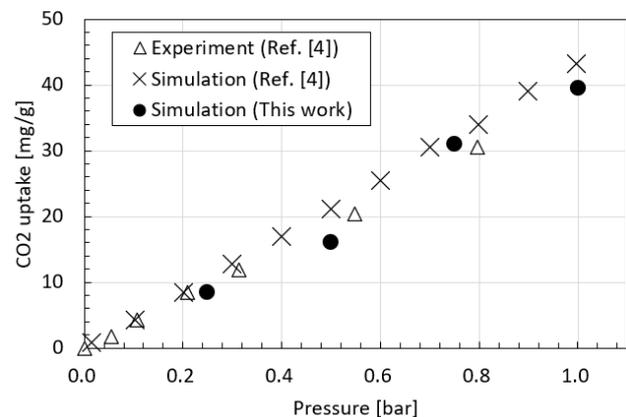


図2 MOF-5へのCO<sub>2</sub>の吸着等温線