イモゴライト内部表面と二酸化炭素との相互作用に関する量子化学計算

（京工繊大院工芸）○伊藤優・湯村尚史・小林久芳

【緒言】イモゴライトはナノメートルサイズの細孔を有するチューブ状物質である．この物質は，細孔内壁に存在する水酸基を利用して CO_2 を吸着する能力を有している[1].この吸着能は細孔内部に存在する水分子の有無によって左右されることも実験的に報告されている．しかし今までのところ，その吸着メカニズムは明らかになっていない．そこで本研究では量子化学計算を用いてイモゴライト内部で二酸化炭素がどのように吸着されるかを調べた．さらに，この吸着メカニズムが水分子の存在でどのように影響を受けるかも調べた．

【計算方法】本研究では内径 8.0 Å 外径 16.0 Å を有するイモゴライト（IM）を周期的境界条件を用いてモデル化した．このユニットセルは $Al_{20}H_{40}O_{70}Si_{10}$ からなる．この IM モデル内部に一つの CO_2 分子を取り込み，量子化学計算（PBE 汎関数）により構造最適化を行った（CO_2@IM）．ここで CO_2 吸着における水分子の役割を調べるため，n 個の水分子を CO_2@IM に挿入した構造での最適化も行った（$n$$H_2O$·$CO_2$@IM）．基底関数として水分子，二酸化炭素とイモゴライト内部の水酸基に 6-31G** 基底，その他の原子に 3-21G 基底を用いた．

【結果・考察】量子化学計算を行うことで，CO_2@IM の最適化構造を得た．この構造において，CO_2 は水酸基との間に水素結合を生成している．この時，安定化エネルギーは -3.8 kcal/mol である．次に $n$$H_2O$· CO_2@IM の構造についても同様の解析を行った．図 1(b) には，CO_2 と IM との相互作用における安定化エネルギーが含有される水分子の数（n）の関数として示されている．この図より，水分子の数が 3 以下の場合，安定化の度合いは大きくなることが分かる．この安定化はイモゴライト内部に存在する活性な水分子と CO_2 分子が相互作用することに由来する．一方，4H_2O· CO_2@IM の場合，イモゴライト内部に CO_2 が安定に存在できないことが分かった．この計算結果は，イモゴライトと CO_2 との安定化相互作用が少数の水分子の存在により強められることを示唆している．

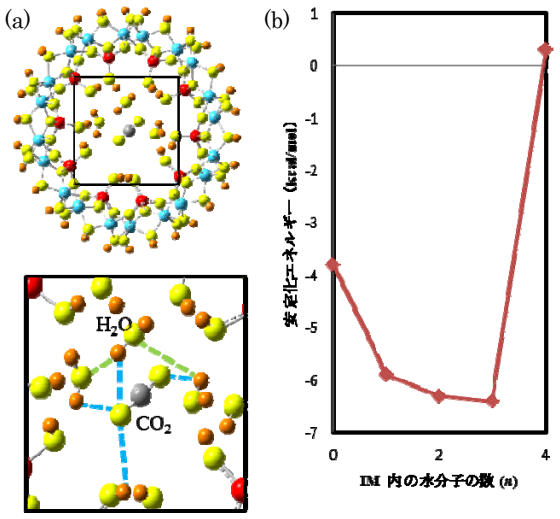

Fig. 1 (a) 3H_2O· CO_2@IM 最適化構造
(b) n H_2O·CO_2@IM の安定化エネルギー

[参考文献] [1]Ackerman, W. C. et al. *Langmuir* **1993**, *9*, 1051.

Quantum chemical calculate on interactions of carbon dioxide with inner surface of imogolite tube

S. ITO, T. YUMURA, H. KOBAYASHI (Kyoto Institute of Tech., yumura@chem.kit.ac.jp)

We investigated interactions between inner surface of imogolite and carbon dioxide by means of quantum chemical calculation. As a result of the quantum chemical calculations, we found that carbon dioxide inside imogolite is stabilized through hydrogen bondings. In addition, the stabilization energies are substantialy enhanced by the existence of adjacent water molecules. The enhancement is due to additional formation of hydrogen bonds between carbon dioxide and water molecules. Accordingly we found that small amount of water molecule is important to stabilize carbon dioxide inside imogolite.