

1P112

ZSM-5 ゼオライト内部で生成する銀クラスターの特性に関する 密度汎関数法計算

(京都工芸繊維大学*, 岡山大学**) ○公文代 充弘*, 織田 晃**, 湯村 尚史*, 若杉 隆*,
黒田 泰重**, 小林 久芳*

Density functional theory calculations on silver clusters inside a ZSM-5 zeolite cavity

(Kyoto Institute of Tech.*, Okayama Univ.***) ○Mitsuhiro Kumondai*, Akira Oda**, Takashi Yumura*,
Takashi Wakasugi*, Yasushige Kuroda**, Hisayoshi* Kobayashi

【緒言】 銀クラスターを内包したゼオライトは光照射下で触媒作用を示す。この触媒作用は内包銀クラスターに起因するが、その特性はクラスターサイズに依存する。このクラスターの構造及び電子特性は、ゼオライトのアルミニウム原子の存在により決定づけられる。一般にゼオライト内部に存在するクラスターは2~8原子からなることが知られているが、ナノメートルサイズの細孔を有する ZSM-5 ゼオライトの場合には特に小さなクラスターが存在する[1]。銀含有 ZSM-5 (Ag-ZSM-5) の Uv-vis 測定により、この銀クラスターは 200~510 nm の領域に光吸収を示し、特に 300 nm 付近に大きな吸収ピークを有することが報告されている[2]。しかしこの光吸収ピークの起源となるクラスター構造の詳細については未だ明らかになっていない。そこで本研究では、ゼオライト内部に含有された銀クラスターの構造及び電子状態を密度汎関数法計算により調査し、Ag-ZSM-5 の光吸収特性に関する情報を得ることを目的とする。

【計算方法】 ゼオライト内部に含有された銀クラスターの特性を調べるために B3PW91 汎関数を用いた密度汎関数法計算を行った。Ag-ZSM-5 のモデルとして $Ag_n-Al_mSi_{92-m}O_{151}H_{66}$ ($n = 5, m = 1 \sim 4$) を作成し構造最適化を行った。このモデルを $Ag_n-ZSM-5(Al_m)$ のように略記する。基底関数として、銀原子に CEP-121G 基底、アルミニウム原子とそれに結合し銀原子に、より接近している酸素原子 2 つに 6-31G*基底、残りの原子に 3-21G 基底を用いた。ここで $Ag_n-ZSM-5(Al_m)$ に内包される Ag_n クラスターは $m+$ の形式電荷を持つため、 $n-m$ 個の 5s 電子が存在する。このため、 $n-m$ が偶数(奇数)の $Ag_n-ZSM-5(Al_m)$ の構造最適化ではスピン(二)重項を考えた。あるアルミニウム原子数 (m) における Ag_n クラスターの安定化エネルギー ($E_{stabilize}$) を求めるため $E_{total}[Ag_n-ZSM-5(Al_m)] - E_{total}[Ag_{n-1}-ZSM-5(Al_m)] - E_{total}[Ag]$ ($n = 1 \sim 6, m = 1 \sim 4$) を用いた。また、 $Ag_n-ZSM-5(Al_m)$ の電子遷移を求めるために時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) 計算も行った。

【結果・考察】 Fig. 1 には、 $Ag_n-ZSM-5(Al_m)$ 構造における $E_{stabilize}$ 値を銀原子数の関数として示している。この図から、アルミニウム原子数に依存して安定に存在しうるクラスターのサイズが異なることがわかる。実際には、アルミニウム原子数が m の場合、 $m+2$ 個の銀原子からなるクラスターがエネルギー的に安定になる (Fig. 2)。 $n = m+2$ の場合、2 つの 5s 電子

が存在することを考慮にいと、ZSM-5 内部でクラスターが安定化する条件は銀クラスターの 5s 軌道由来の全対称性軌道に電子が 2 つ占有することに他ならない。この場合、銀原子間には結合性軌道由来の引力的相互作用が働き、その結果としてクラスターが安定化する。この全対称性軌道の重要性は $\text{Ag}_3\text{-ZSM-5}(\text{Al}_1)$ や $\text{Ag}_4\text{-ZSM-5}(\text{Al}_2)$ の時に顕著で、実際、対称性の高いクラスター構造をとっている。一方、 $\text{Ag}_5\text{-ZSM-5}(\text{Al}_3)$ や $\text{Ag}_6\text{-ZSM-5}(\text{Al}_4)$ の場合、銀原子とアルミニウム原子近傍の酸素原子との相互作用が強くなり、その結果としてクラスター構造の対称性が崩れることが明らかになった。

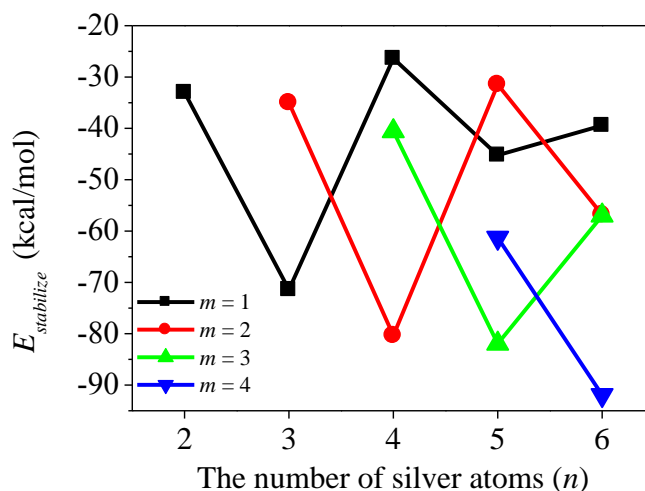


Fig. 1 Stabilization energies in $\text{Ag}_n\text{-ZSM-5}(\text{Al}_m)$

になった。

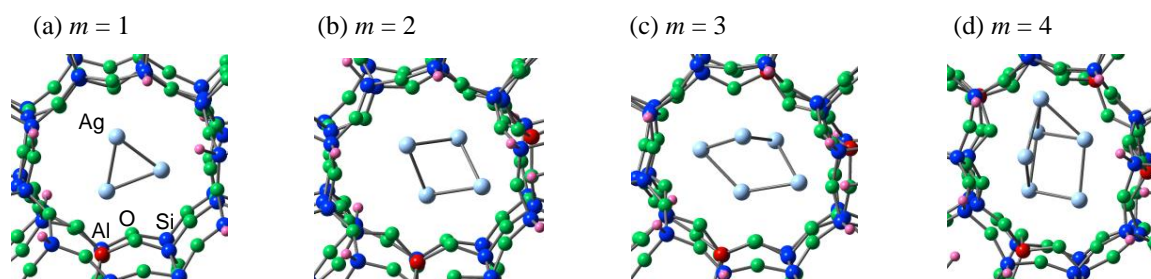


Fig. 2 The most energetically stable $\text{Ag}_{m+2}\text{-ZSM-5}(\text{Al}_m)$ structures. (a) $m = 1$, (b) $m = 2$, (c) $m = 3$, and (d) $m = 4$.

次に、エネルギー的に安定な $\text{Ag}_{m+2}\text{-ZSM-5}(\text{Al}_m)$ 構造の最大吸収波長を Table 1 に示す。この計算で得られた最大吸収波長は実験値をよく再現している[2]。この光吸収は、主に銀の 5s 軌道由来の全対称性軌道から節を 1 つ持つ反対称性軌道への電子遷移に由来する。Table 1 から、この最大吸収波長はクラスター構造に含有される銀原子数が多くなるほど吸収波長が長波長側にシフトしていることがわかる。つまり、銀クラスターサイズと最大吸収波長には相関関係があることを意味し、クラスター構造を識別する上でのフィンガー・プリントとなる可能性があることを示唆している。以上の結果から、ゼオライト内部に存在する銀クラスターの構造特性および電子遷移は、5s 軌道由来のフロンティア軌道ですべて説明できることが明らかとなった。

m	1	2	3	4
λ_{max} (nm)	303	324	360	364

【参考文献】 [1] Yumura, T. et al., *Inorg. Chem.*, **2012**, 50, 6533.

[2] Yumura, T. et al., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 23874-23887.