

SiO<sub>2</sub> ゼオライトの分子動力学シミュレーション○大川政志<sup>1</sup>・堤 涼<sup>1</sup>・大石駿介<sup>2</sup><sup>1</sup> 沼津工業高等専門学校物質工学科 (〒410-8501 沼津市大岡 3600)<sup>2</sup> 沼津工業高等専門学校応用物質専攻 (〒410-8501 沼津市大岡 3600)

## 【緒言】

ゼオライトは、アルミノシリケートの結晶であり、サブナノメートルサイズの細孔を持っている。この細孔にゲスト分子を取り込むことにより触媒や吸着剤として応用される。ゼオライト細孔にあるゲスト分子の拡散や吸着を研究する手段として分子動力学 (MD) 法は用いられている。しかし、これらの計算の多くは、ホストのゼオライトを固定させたままで行い、振動によるゼオライト細孔の変化の影響が考慮されていない。一方、いくつかのゼオライトでは、負の熱膨張を示すなど興味深い性質が報告されている。このような熱膨張特性やゲスト分子の拡散や吸着、さらにゼオライトの分子ふるい作用を検討する上で、様々な温度でのゼオライトの構造や細孔径の変化を調べることは重要であり MD 法は適した方法であると考えられる。

これまでに我々は、ゼオライトの熱的な構造変化と骨格振動が細孔径に与える影響を検討するために SiO<sub>2</sub> 組成の ZSM-11 やフェリエライトの MD 計算を行ってきた。本研究では、SiO<sub>2</sub> 組成のフォージャサイト (Si-FAU) について MD 計算を行い熱膨張特性や細孔径変化の温度依存性について検討した。

## 【方法】

Si-FAU の MD 計算は既報の結晶構造<sup>1)</sup>を初期構造とし、単位格子 8 個 (2×2×2) のサイズを用いた。MD 計算には MXDTRICL プログラム<sup>2)</sup>を使用し、SiO<sub>2</sub> の計算には以下に示す 2 体ポテンシャルを用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = Z_i Z_j e^2 / 4\pi \epsilon_0 r_{ij} + f_0 (b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] - c_i c_j / r_{ij}^6 + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij})$$

$Z_i, a_i, b_i, c_i$  は各原子、 $D_{1ij}, \beta_{1ij}, D_{2ij}, \beta_{2ij}$  は原子間のパラメータであり、Kawamura により決定された値<sup>3)</sup>を用いた。初期構造を 300K で構造緩和させた後、所定の温度まで上昇または下降させた。さらに目的温度にて十分に緩和を行って構造解析に用いた。

シミュレーション結果の可視化及びゼオライトの細孔径解析には、本研究室で開発した分子動力学シミュレーション結果解析用ソフトウェア (MDVIS) を用いた。

## 【結果と考察】

フォージャサイトは、300K での構造緩和後も立法晶系を維持し、格子定数は 24.52 Å となり概ね初期構造 (24.26 Å) を再現した。Fig.1 に本研究における格子定数の温度変化と Attfield and Sleight による実験値<sup>4)</sup>を示した。この温度領域では、立方晶構造が保たれた。XRD による実験からは負の熱膨張が起こることが報告されているがシミュレーション結果も同様に負の熱膨張を示した。MD シミュレーションによる格子定数は実験値より若干大きな値となったが、この結果から見積もった熱膨張係数 ( $-4.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) は、実験値 ( $-2.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) を概ね再現した。

フォージャサイトの細孔は結晶の 111 方向に開いており Fig. 2 示すような 12 個の酸化物イオンから形成されている。一般にゼオライトの細孔半径は、原子座標から酸素イオン (半径 1.35 Å) のサイズを考慮して求められている。本 MD 計算から見積もった結果を Fig. 3 に示した。12 個の酸化

物イオンから対になる6つのイオン間の距離について平均値を求めたところ、2種類の距離があることが分かった。短い距離のグループが一般に示されているフォージャサイトの細孔径 (7.2 Å) と概ね一致した。この細孔径は温度上昇とともに大きくなることが示された。一方、長い距離の細孔径は小さくなり、細孔の形状が歪みが大きな楕円からひずみの歪みの小さい楕円に変化していることが示された。

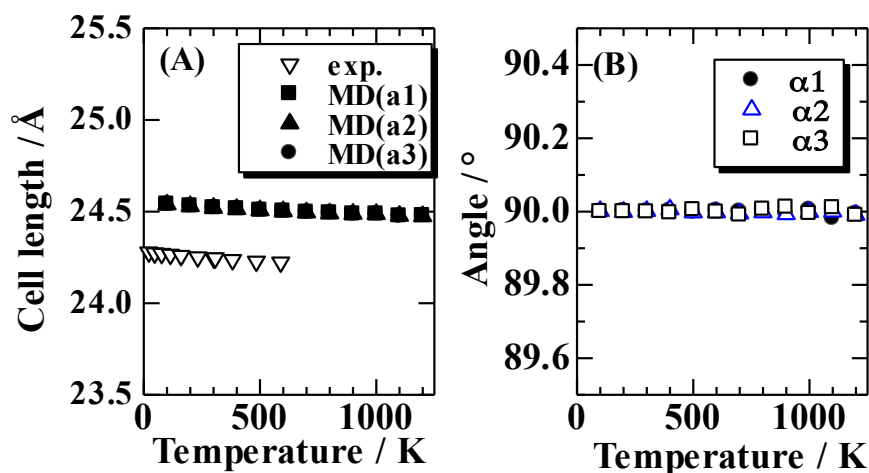


Fig.1 Cell Parameter as a function of temperature for Si-FAU. (A) Cell length (B) Cell angle

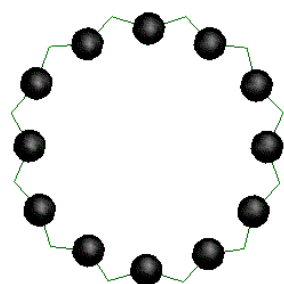


Fig.2 Pore structure with 12 membered ring of Si-FAU. ●: oxide ion

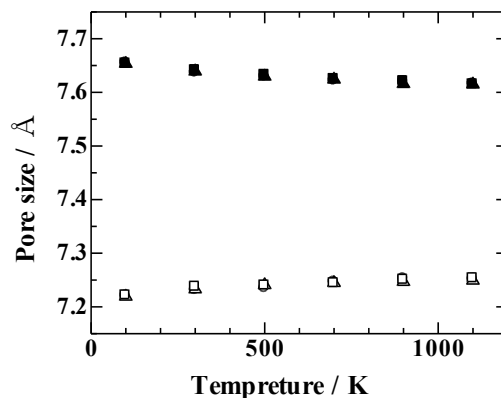


Fig.3 Variation of pore size as a function of temperature for Si-FAU.

#### 参考文献

- 1) Hriljac, J.J., Eddy, M.M., Cheetham, A.K., Donohue, J.A. and Ray J., *Solid State Chem.*, 106 (1993), 66.
- 2) Kawamura, *MXDTRICL*, JCPE.
- 3) Kawamura, in "Molecular Dynamics Simulation", Springer in Solid State Science, **103** (1992) 88.
- 4) Attfield, M. P., and Sleight, A. W., *Chem. Commun.*, 1998, 601.