

《解説》

計算化学によるゼオライト研究の新展開

近江靖則，叶木朝則，高羽洋充，久保百司，宮本 明

東北大学大学院工学研究科材料化学専攻

ゼオライトは特異的な固体酸性，分子ふるい作用，イオン交換能を有するため，触媒，吸着剤など広範囲な分野で活用されている。さらに最近では，ゼオライト中で起こる触媒反応機構，ゼオライトへの吸着や拡散現象の解明に，量子化学，分子動力学法，モンテカルロ法などの計算化学手法のゼオライト研究への活用が期待されている。本解説ではゼオライトの計算化学手法に関して，1) 結晶構造解明への適用，2) 吸着，分子ふるい機能への適用，3) 合成プロセス過程の再現，4) ゼオライト中での触媒反応の活性種と反応機構の解明について，我々の最近の成果を中心に現状と今後の展望について概説する。具体的には，メタロシリケートの同形置換による構造変化，NaY ゼオライトの Al および Na 位置の決定，フロン吸着等温線の再現，ゼオライト分離膜の透過過程，ZSM-5 (010) 面上での CVD 成長過程，GaZSM-5 のメタン活性化機構について紹介する。

1. はじめに

ゼオライトは特異的な固体酸性，分子ふるい作用，イオン交換能，高比表面積を有するため，触媒，吸着剤，洗剤用ビルダー，建材など広範囲な分野で活用されている。特に，ゼオライトは3次元的にSiO₂構造がつながった明確な結晶構造を持つため，実験的な研究に加えて，量子化学，分子力学法，分子動力学法，モンテカルロ法などの計算化学手法を用いた研究が1980年代頃から盛んに行われるようになってきた。代表的なものとして，ゼオライト構造の再現のためのポテンシャルの開発^{1,2)}，ゼオライト中での交換カチオンの位置^{3,4)}，分子の吸着^{5~7)}，酸性度⁸⁾に関する研究などを挙げることができる。1990年代に入るとコンピュータの計算能力の向上と理論化学の発展に伴って，触媒反応に重要な役割を果たす活性点金属を定量的に扱うことが可能となり，クラスターモデルを使用したイオン交換ゼオライト中での触媒反応に関する量子化学計算が数多く報告されるようになった^{9~14)}。また，分子動力学法やモンテカルロ法に関しては，高精度のポテンシャルパラメータの開発によって拡散係数や吸着等温線などについて実験と非常に良い一致を得ることができるようになってきた。量子化学については，Sauer^{15,16)}とvan Santen¹⁷⁾による総説がChem. Rev. 誌にまとめられているので，それらを参考にされたい。

さらに最近では三次元周期境界条件を用いる量子化学計算^{18~21)}，第一原理分子動力学法^{22,23)}，配置バイアスモンテカルロ法²⁴⁾，プレート設計シミュレーション²⁵⁾，などの新しい計算化学手法が開発され，ゼオライトの計算化学よりも信頼性の高い予測が可能になりつつある。そこで本稿では，我々の最近の計算結果を中心にゼオライトの計算化学的研究に関する現状と今後の展望について概説する。

2. ゼオライトの結晶構造解明への適用

触媒反応機構や吸着現象を理解するためには，使用したゼオライトの構造，特にAlや交換イオンの位置に関する理解が必要不可欠である。ゼオライトの骨格構造は通常X線構造解析より求められるが，この方法ではSiとAlの区別が困難なため，Alの位置を特定することができない。また，触媒反応によく使用されるハイシリカゼオライトではイオン交換量が少ないため，交換イオンの位置や存在状態を特定することも困難である。そこで，分子力学法，モンテカルロ法，量子力学などの計算手法を用いたゼオライト微細構造の検討^{3,4,26~28)}が行われている。また分子動力学法は，ゼオライト構造の相転移現象に関する研究²⁹⁾にも用いられている。

我々も，早くからこれらの方法をZSM-5の交換位置の決定^{30~34)}，チタノシリケートの格子膨張の異方性に関する研究³⁵⁾，交換カチオンの配位数の予

測^{86,87)}, NaYゼオライトのAlおよび交換カチオンの位置の決定⁸⁸⁾に適用し成果を得ている。

例として, チタノシリケート格子膨張の異方性に関する研究とNaYゼオライトのAlおよび交換カチオンの位置の決定について説明する。チタノシリケートは, ZSM-5構造中のSiの一部をTiに置換したゼオライトであり, Tiが存在できる異なるサイトが12個ある。また, Tiを骨格中に内包させることにより, 格子の熱膨張に異方性があることが知られている⁸⁹⁾。そこで, ZSM-5構造中のSi原子1つをTiに置換して分子動力学計算を行ったところ, ZSM-5骨格は, Tiを内包したにも関わらず安定であることがわかった(図1)。また, Tiの含有量が増えるにつれて体積膨張する実験事実も定量的に再現することが出来た(図2)。さらに格子膨張の異方性についても検討を行い, ゼオライトの同形置換による構造変化をシミュレーションにより再現できることが示された。

NaYゼオライトのAlおよび交換カチオンの分布について検討した。Alの分布をローエンシュタイン則⁴⁰⁾とデンプシー則⁴¹⁾を満たすようにモデル化し, ²⁹Si NMRシミュレーションの結果と実験結果との比較により, 実在系に近いAl分布を構築することに成功した(図3)。

また特定の反応に高活性・高選択性が得られたゼオライト触媒も, 水蒸気や熱による構造劣化の問題により, 工業化までには至らなかったことが数多く報告されている。我々は, 耐熱性ゼオライトの設計を目的として, 分子動力学法により熱によるゼオライト構造の破壊過程^{42, 43)}を検討し, 耐熱性に対する骨格構造の影響や交換カチオンの影響についても成果を得ている。

最近では, 分子動力学法などの通常の分子計算手法に加えて, X線回折, 中性子線回折, NMR, IRなどの測定結果を計算化学によりシミュレーションする手法も確立されつつある。今後, これらの実験結果とシミュレーションのより詳細な比較検討により, ゼオライトの構造解析がさらに確実なものになっていくと思われる。

3. ゼオライトの吸着, 分子ふるい機能への適用

ゼオライト中で起こる触媒反応や吸着現象は, ゼオライト固有の分子ふるい機能が深く関わりを持っていることが古くから認識されている。A型ゼオライトによる酸素・窒素分離やZSM-5によるキシレ

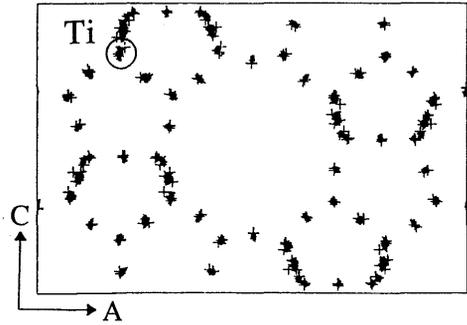


図1 チタノシリケート(Si/Ti=95)を構成する各原子の分子動力学計算中の軌跡

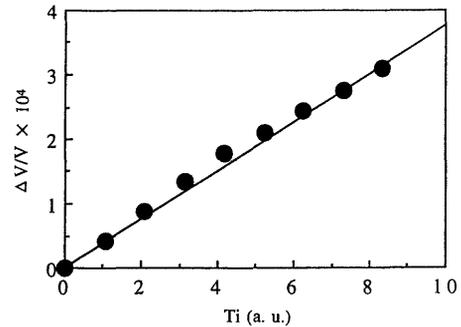


図2 Tiの量を変えたときのチタノシリケートの体積膨張(300 K)(●: 計算値)

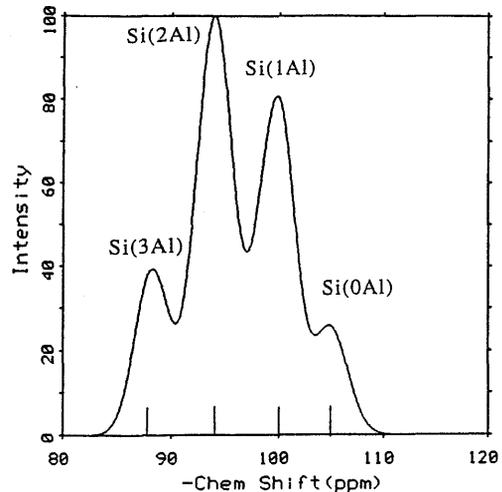


図3 シミュレーションより得られたNaY型ゼオライトの²⁹Si NMRスペクトル(x軸上に書かれている棒線は実験値)

ンの分離などが有名であるが、実験から得られる分離係数は単純にゼオライトの細孔径やクヌッセン拡散などから理解できるものではない。そこで、計算化学を用いゼオライト中における有機分子やガス分子の吸着過程、吸着量、拡散過程、分子ふるい過程などを原子・分子レベルで明らかにすることが望まれる。そのための手法として、分子動力学法やモンテカルロ法が活用されており、希ガスの吸着や拡散⁴⁴⁾、低級炭化水素の吸着^{45~47)}、芳香族化合物の吸着、拡散^{48~50)}などの研究が行われている。

我々も、A型ゼオライトによる酸素・窒素分離機構⁵¹⁾や、フロン⁵²⁾、CO₂、N₂の吸着過程⁵³⁾について研究を行っている。ここでは、CsNaY型ゼオライト中へのフロン12(CCl₂F₂)の吸着シミュレーションの結果について説明する。我々はグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションにより、実験的に得られているCsNaY型ゼオライト中のフロン12の吸着等温線⁵⁴⁾を再現することに成功した。さらに、吸着初期ではフロン12が交換カチオンに吸着し、その後ゼオライト細孔内で凝集する2段階吸着機構も明らかにした(図4)。

また、通常このような検討では表面を持たないバルクのゼオライトを用いて計算が行われるが、我々はこれらの研究をさらに発展させ、外表面を有する

モデルを採用し、ゼオライト分離膜の分子ふるい機構について研究を展開している⁵⁵⁾。一例として、ゼオライト膜によるブタン異性体の透過過程の結果を紹介する。モデルとして、ゼオライト膜上にn-ブタンを配置し、膜の下を真空にしたものを用い、膜中を透過した分子数を数えることにより、速度定数を求めることが出来た。n-ブタンは、容易にストレートチャンネルに進入し、その後一部のn-ブタンはジグザグチャンネルを拡散し、やがてゼオライト

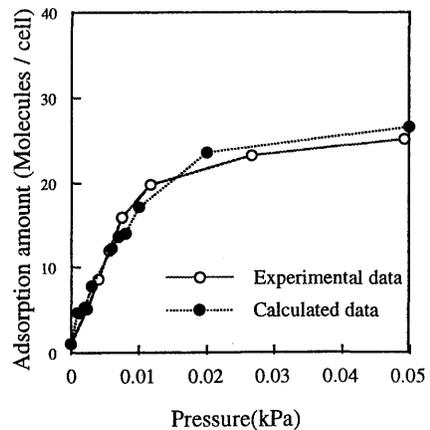


図4 CsNaY型ゼオライトに吸着したフロン12の吸着等温線

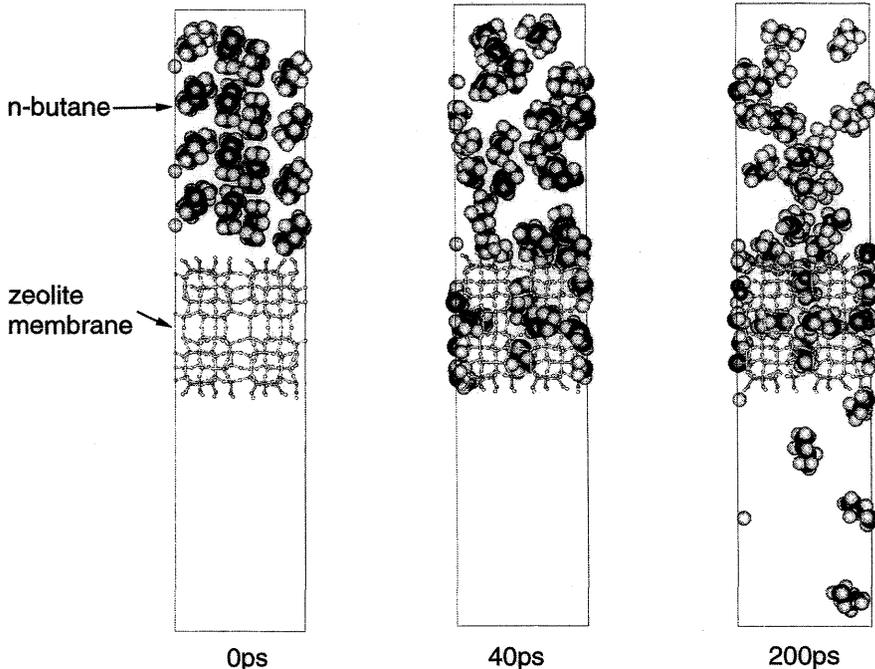


図5 ZSM-5膜におけるn-ブタンの透過過程(373K)

膜外に透過していく様子がわかった(図5)。

iso-ブタンはn-ブタンに比べ、透過速度が極端に遅いため、n-ブタンと同じシミュレーション時間では透過するまでには至らなかった。実験的にもiso-ブタンの透過速度は、n-ブタンに比べ桁違いに遅いことが示唆されている⁶⁶⁾。表1に分子動力学計算により得られたn-ブタンの透過速度を示す。シミュレーションにより求めた値と実験値がよく一致していることがわかる。今後、計算シミュレーションが、実験結果では説明が困難な吸着状態や拡散機構の理解に幅広く活用されていくものと考えられる。

4. ゼオライト合成プロセスのシミュレーション

過去、Y型ゼオライトによる接触分解プロセス⁵⁷⁾、ZSM-5によるMTGプロセス(Methanol to Gasoline)⁵⁸⁾、キシレンの異性化プロセス⁵⁹⁾など、新規な3次元骨格構造を持つゼオライトの開発が触媒開発に大きなブレイクスルーをもたらしてきたことには疑う余地がない。しかし、イオン交換や金属置換による活性、選択性の違いに関する研究に比べ、新規な骨格構造を持つゼオライトの開発研究は多くの困難を伴うため、その数は決して多くはない。そこで、我々は分子計算による新規ゼオライト骨格構造の予測をめざして、触媒材料の合成過程のシミュレーションが可能な分子計算プログラムの開発に取り組んでいる^{60, 61)}。ここでは、初期段階の研究ではあるが、ZSM-5(010)面の結晶成長過程について紹介する。

モデルの簡略化のためにシリカ源としては $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子を用いた。シラノール基でターミネートされたZSM-5(010)表面上に12個の $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子を配置し、分子動力学計算を行った。図6に計算結果を示す。30000ステップの計算後には、表面シラノール基 SiOH と $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子の間で脱水反応が起こり、気相中に水分子が蒸発していく様子が再現されている。また、その結果として、新規な Si-O-Si 結合が表面上に生成している様子が確認できる。将来的には、ゼオライトの細孔構造の鋳型となる有機テンプレート分子を含んだ状態での合成過程シミュレーションにより、合成温度、溶媒、有機テンプレート分子などの違いにより、どのような構造のゼオライト構造が形

表1 n-ブタンの透過係数の計算結果と実験結果の比較

	Permeability [mol/m ² sPa]	Temperature [K]
Bai <i>et al.</i> *	1.18×10^{-12}	298
Geus <i>et al.</i> **	4.5×10^{-12}	298
Kapteijin <i>et al.</i> ***	0.80×10^{-12}	300
Cal.	1.4×10^{-12}	373

*C. Bai, M-D. Jia, J. L. Falconer and R. D. Noble, *J. Membrane Sci.*, **79**, 105 (1995)

E. R. Geus, H. van Bekkum, W. J. W. Bakker and J. A. Moulijn, *Microporous Mater.*, **1, 131 (1993)

***F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, J. van de Graaf, G. Zheng, J. Poppe and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **25**, 213 (1995)

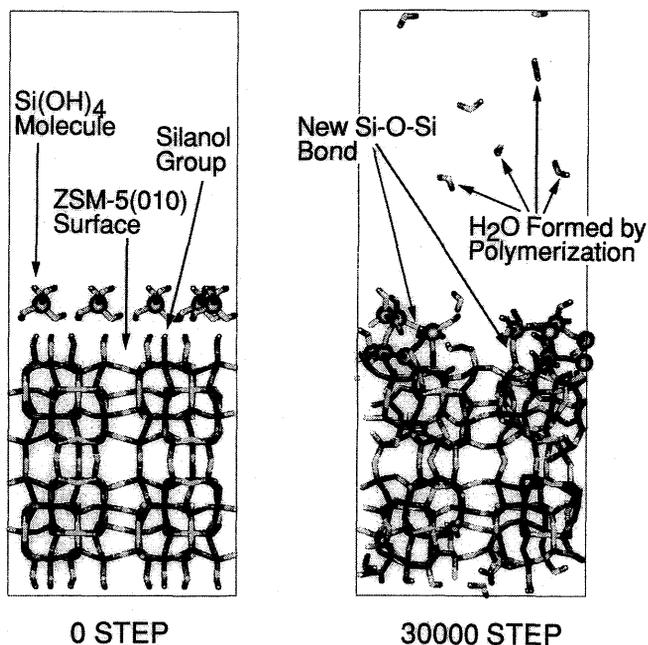


図6 ZSM-5(010)面の結晶成長過程

成されるかを予測することが期待される。

5. ゼオライト中での触媒反応の活性種と反応機構の解明

ゼオライトは、1970年代頃から石油改質用触媒⁶⁷⁾として用いられ、その後、キシレン異性化⁶⁹⁾、Beckmann反応⁶²⁾、芳香族のアルキル化⁶³⁾、 NO_x 還元反応^{64, 65)}など様々な反応に特異的な活性を示す触媒として知られている。このような反応になぜ、ゼオライトが高活性、高選択性を示すのか、という疑問に対し、計算化学が有力な武器となりつつある。

そのような研究例として、Brönsted酸によるメタノールの活性化機構⁶⁶⁾、NO_x還元反応におけるCuZSM-5の役割^{13,14)}、クラッキング反応におけるH型ゼオライト¹¹⁾、メタロシリケート⁶⁷⁾の役割の検証などを挙げることができる。

我々も分子動力学法と量子化学を用いて、NO_x還元反応^{68~72)}や低級炭化水素の活性化反応⁷³⁾について検討を行っている。ここでは、GaZSM-5^{74,75)}のメタン活性化について紹介する。分子動力学法を用いて、GaZSM-5の活性点の構造を検討した。その結果、GaZSM-5中で交換イオン[GaO]⁺はAl近傍に存在し、骨格酸素に2配位の構造をとって安定

化されることが明らかとなった(図7)。次に、このGaZSM-5の活性点付近を切り出して、量子化学計算のためのモデルクラスターを構築し、メタン分子の吸着状態について検討した。その結果、メタン分子は[GaO]⁺上で解離吸着した方が、物理吸着の場合に比べ安定であった(図8)。田畑らは実験により、CH₄分子がGaZSM-5上で解離吸着することを見だしており⁷⁶⁾、計算結果はこれと一致する。また、ガリウムサイトにおけるメタンの活性化エネルギーが、HZSM-5や気相でのそれに比べ小さく、ガリウムサイトがメタンの活性化に対して有効であることが明らかとなった。

最近では、分子計算の活用により活性化エネルギーに加えて反応速度定数を得ることも可能になり⁷⁷⁾、様々な反応サイクルの解明に適用されていくものと思われる。

6. おわりに

本稿ではゼオライトの持つ様々な機能や特徴に関する計算化学の新展開について述べてきた。これらに加え、最近では、重合触媒を固定化する担体⁷⁸⁾、無機膜としての応用⁷⁹⁾、金属の量子化効果を引き出す容器⁸⁰⁾、炭素材料合成を制御する鑄型⁸¹⁾など、全く新しい観点からのゼオライトの活用や新しい機能が多数見出されている。今後、ゼオライトへの計算

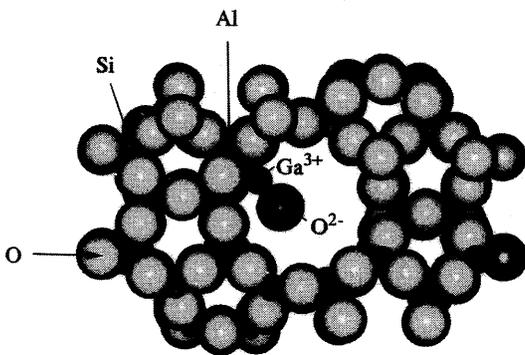


図7 分子動力学法計算により求められたGaZSM-5中の[GaO]⁺の位置(600 K)

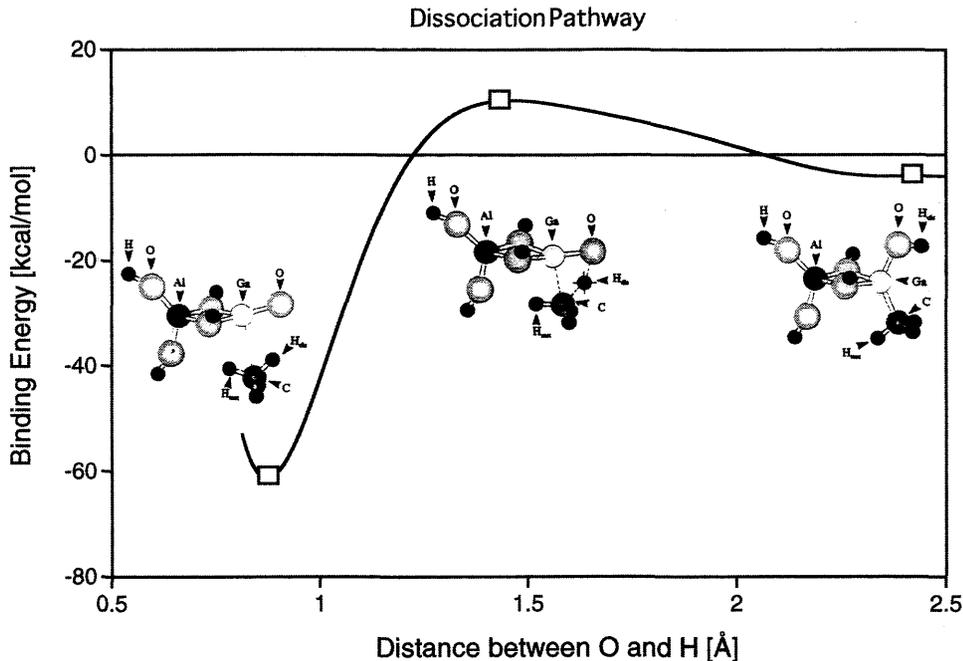


図8 GaZSM-5中におけるメタン分子の解離吸着過程のエネルギープロフィール

化学の利用は、ゼオライトの持つ未知の機能を明らかにするとともに、今まで使われていない分野への応用の可能性の予測、ゼオライトの機能を模倣した物質の設計などという役割を持つものと考えられる。計算化学が、どれだけこの分野に貢献できるか楽しみである。

文 献

- 1) C. S. Blackwell, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3251 (1979)
- 2) K. T. No, J. S. Kim, Y. Y. Huh, W. K. Kim and M. S. Jhon, *J. Phys. Chem.*, **91**, 740 (1987)
- 3) G. Melegari and O. Ori, *Mol. Simul.*, **3**, 235 (1989)
- 4) G. Ooms, R. A. van Santen, C. J. J. den Ouden, R. A. Jackson and C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4462 (1988)
- 5) D. Demontis, G. B. Suffriti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gamba, *Zeolites*, **7**, 552 (1987)
- 6) D. Demontis, G. B. Suffriti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gamba, *J. Phys. Chem.*, **92**, 867 (1988)
- 7) R. Vetrivel, C. R. A. Catlow and E. A. Colbourn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 497 (1989)
- 8) J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2315 (1987)
- 9) R. Vetrivel and C. R. A. Catlow, "Modeling and Reactivity in Zeolites", C. R. A. Catlow (Ed.), Academic Press, London, 217 (1992)
- 10) L. R. Sinfelt, E. Kassab and E. M. Evlenth, *J. Phys. Chem.*, **97**, 641 (1993)
- 11) S. J. Collins and P. J. O'Malley, *J. Catal.*, **153**, 94 (1995)
- 12) J. D. Gale, C. R. A. Catlow and J. R. Carruthers, *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 155 (1993)
- 13) B. L. Trout, A. K. Chakraborty and A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4173 (1996)
- 14) B. L. Trout, A. K. Chakraborty and A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17582 (1996)
- 15) J. Sauer, *Chem. Rev.*, **89**, 199 (1989)
- 16) J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone and V. R. Saunders, *Chem. Rev.*, **94**, 2095 (1994)
- 17) R. A. van Santen and G. J. Kramer, *Chem. Rev.*, **95**, 637 (1995)
- 18) A. C. Hess and V. R. Saunders, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4367 (1992)
- 19) J. C. White and A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6398 (1993)
- 20) J. C. White and A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8703 (1993)
- 21) J. C. White, J. B. Nicholas and A. C. Hess, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 590 (1997)
- 22) C. P. Uresenbach, P. A. Madden, I. Stich and M. C. Payne, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6697 (1995)
- 23) A. Trave, F. Buda and A. Fasolino, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 5405 (1996)
- 24) B. Smit and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8442 (1994)
- 25) D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas and G. J. Hutchings, *Nature*, **382**, 604 (1996)
- 26) M. W. Deem and J. M. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7189 (1992)
- 27) K. P. Schroder and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6579 (1993)
- 28) T. Takaishi and M. Kato, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5472 (1994)
- 29) K. Yamahara, K. Okazaki and K. Kawamura, *Catal Today*, **23**, 397 (1995)
- 30) A. Miyamoto, K. Matsuba, M. Kubo, K. Kawamura and T. Inui, *Chem. Lett.*, 2055 (1991)
- 31) M. Kubo, A. Miyamoto and T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **80**, 330 (1993)
- 32) A. Miyamoto, K. Kagawa, M. Kubo, K. Matsuba and T. Inui, "Computer Aided Innovation of New Materials II", Eds. M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka and R. Yamamoto, 1013 (1992)
- 33) A. Miyamoto and M. Kubo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **83**, 117 (1994)
- 34) A. Miyamoto, H. Himei, E. Maruya, M. Katagiri, R. Vetrivel and M. Kubo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **90**, 217 (1994)
- 35) Y. Oumi, K. Matsuba, M. Kubo, T. Inui, and A. Miyamoto, *Microporous Mater.*, **4**, 53 (1995)
- 36) A. Miyamoto, H. Himei, Y. Oka, E. Maruya, M. Katagiri, R. Vetrivel and M. Kubo, *Catal. Today*, **22**, 87 (1994)
- 37) R. Vetrivel, M. Kubo, H. Himei, E. Maruya, M. Katagiri, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **92**, 233 (1995)
- 38) H. Himei, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Microporous Mater.*, **7**, 235 (1996)
- 39) G. Perego, G. Bellusi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo and A. Esposito, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Eds. Y. Murakami, A. Iijima and J. W. Ward, Elsevier, Amsterdam, 129 (1986)
- 40) M. Loewenstein, *Am. Mineralogist*, **39**, 199 (1954)
- 41) E. Dempsey, G. H. Kuhl and D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **73**, 387 (1969)
- 42) Y. Oumi, H. Yamano, M. Kubo, R. Vetrivel and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **23**, 417 (1995)
- 43) H. Yamano, Y. Oumi, M. Kubo, R. Vetrivel and A. Miyamoto, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 1140 (1995)
- 44) S. D. Pickett, A. K. Nowak, J. M. Thomas, B. K. Peterson, J. F. P. Swift, A. K. Cheetham, C. J. J. den Ouden, B. Smit and M. F. M. Post, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1233 (1990)
- 45) S. Yashonath, J. M. Thomas, A. K. Nowak and A. K. Cheetham, *Nature*, **331**, 601 (1988)
- 46) E. J. Maginn, A. T. Bell and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4173 (1993)
- 47) B. Smit, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5597 (1995)
- 48) R. Q. Snurr, A. T. Bell, D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **98**, 11948 (1994)
- 49) H. Klein, H. Fuess and G. Schrimpf, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11101 (1996)
- 50) S. M. Auerbach and H. I. Metiu, *J. Chem. Phys.*,

- 105**, 3753 (1996)
- 51) M. Kubo, A. Miyamoto and T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **80**, 333 (1993)
- 52) K. Mizukami, H. Takaba, Y. Oumi, M. Katagiri, M. Kubo, A. Stirling and A. Miyamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1811 (1997)
- 53) A. Hirotsu, K. Mizukami, R. Miura, H. Takaba, T. Miya, A. Fahmi, A. Stirling, M. Kubo and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- 54) S. Kobayashi, S. Kushiyama, R. Aizawa, K. Mizuno, H. Ohuchi and M. Shindo, *Nippon Kagaku Kaishi*, 828 (1994)
- 55) H. Takaba, R. Koshita, K. Mizukami, Y. Oumi, N. Ito, M. Kubo, A. Fahmi and A. Miyamoto, *J. Membrane Sci.*, **134**, 127 (1997)
- 56) E. R. Geus, H. Bekkum, W. J. W. Bakker and J. A. Moulijn, *Microporous Mater.*, **1**, 131 (1993)
- 57) J. S. Magee et al., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, B52 (1972)
- 58) N. Y. Chen, U.S.P. 3732326 (1973)
- 59) D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton and W. M. Meier, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238 (1981)
- 60) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling and A. Miyamoto, *AIChE J.*, in press.
- 61) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koizumi, *J. Chem. Phys.*, **107**, 4416 (1997)
- 62) J. Turkevich and Y. Ono, *Advan. Chem. Ser.*, **102**, 315 (1971)
- 63) U.S.P. No. 4359421 (1982)
- 64) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya and S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1272
- 65) 余語, 菊地, ゼオライト, **12**, 125 (1995)
- 66) S. R. Blazzkowski and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11728 (1995)
- 67) D. J. Parrillo, C. Lee, R. J. Gorte, D. White and W. E. Farneth, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8745 (1995)
- 68) H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12461 (1995)
- 69) E. Broclawik, H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, A. Miyamoto and R. Vetrivel, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2102 (1995)
- 70) M. Yamadaya, A. Stirling, H. Himei, M. Kubo, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **35**, 189 (1997)
- 71) M. Yamadaya, H. Himei, T. Kanougi, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1485 (1997)
- 72) T. Kanougi, K. Furukawa, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, A. Fahmi and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- 73) 古川, 叶木, 山田谷, 近江, 久保, Fahmi, 宮本, 日本化学会第72春季年会, 4D206 (1997)
- 74) K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1025 (1992)
- 75) E. Kikuchi and K. Yogo, *Catal. Today*, **22**, 73 (1994)
- 76) T. Tabata, M. Kokitsu and O. Okada, *Appl. Catal. B*, **6**, 225 (1995)
- 77) S. R. Blazzkowski and R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5152 (1996)
- 78) S. B. Ogunwumi and T. Bein, 15th Meeting of the North American Catalysis Society, 13
- 79) S. W. Nam and G. R. Gavalas, *AIChE Symposium Series*, **85**, 68 (1989)
- 80) 野末, 固体物理, **28**, 239 (1994)
- 81) 京谷, 富田, ゼオライト, **11**, 18 (1994)

Novel Impact of Computational Chemistry to Zeolite Research

Yasunori OUMI, Tomonori KANOUGI, Hiromitsu TAKABA, Momoji KUBO, Akira MIYAMOTO
Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Zeolites are well known for their properties like solid acidity, shape selectivity and ion exchange capability. These materials are widely used as catalysts, adsorbent of pollutants, molecular sieves, etc. Moreover recently zeolites find its way in important application areas like solid support of molecular catalyst, inorganic membrane, inorganic template for making carbon materials. As zeolite structures are well-defined, computer simulation studies e.g. quantum chemistry, molecular dynamics and monte carlo methods can be applied to rationalize reaction mechanism, adsorption and diffusion mechanism and so on.

In this review, we summarize an update of the recent application of computer simulation techniques to zeolite study: 1) application in defining zeolite structure, 2) application in explaining adsorption and diffusion mechanism of zeolite, 3) application in understanding the synthesis mechanism of zeolite, 4) application in determining active site and reaction mecha-

nism in catalytic reaction. We introduced a few of our computer simulation results for example, the change of MFI structure due to the substitution of silicon by titanium, the identification of position of aluminum and sodium in NaY, reproduction of adsorption isotherm for chlorofluorocarbon molecules, permeation mechanism of zeolite membrane, intergrowth of zeolite by chemical vapor deposition and activation mechanism of methane on GaZSM-5.

Key words: Reaction mechanism, Adsorption, Diffusion, Quantum chemistry, Molecular dynamics, Monte Carlo method.