

1-8-5

ゼオライト中 AgI クラスターの電子状態・配列形態と温度・ゼオライトカチオン種の関係

物質研^A, 無機材研^B 小平 哲也^A, 池田 卓史^B, 清住 嘉道^A, 水上 富士夫^A

Dependence of electronic states and arrangements of AgI clusters in zeolites

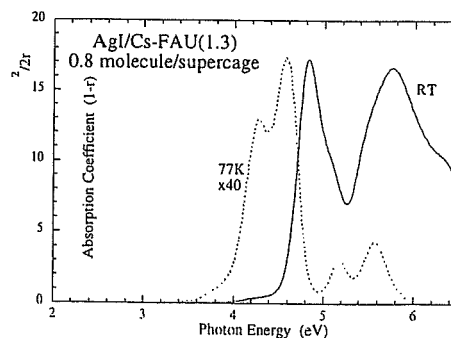
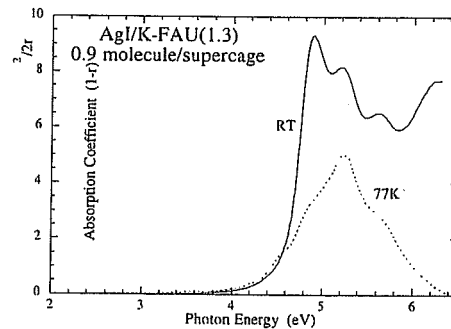
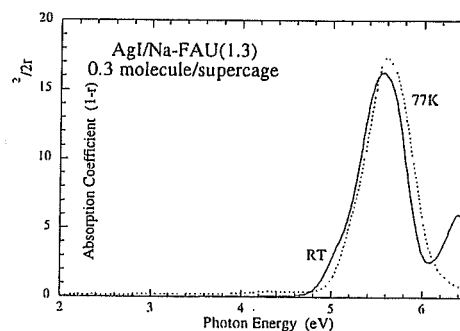
upon the temperature and the sorts of zeolite alkali-cations

NIMCA^A, NIRIM^B T. Kodaira^A, T. Ikeda^B, Y. Kiyozumi^A, F. Mizukami^A

ゼオライトの高密度に配列した空洞を利用することにより、我々はヨウ化銀(AgI)をクラスター状態で閉じ込めることに成功した。AgIの導入量を増すに伴い、その光学スペクトルに現れる最低励起状態は次第に低エネルギー側にシフトし、固体AgIの励起子エネルギーに近づく。この現象は定性的には光励起状態における量子サイズ効果により説明できる。しかし、そのエネルギー位置等を詳細に検討すると、例えば、ゼオライト中のAgI分子の励起エネルギーは気相中のそれよりもかなり高エネルギー側に位置するなど、ホストであるゼオライトとAgI間に強い相互作用が存在することが分かってきた。

図はNa⁺, K⁺, Cs⁺イオンを有するFAU型ゼオライトにAgIをそれぞれ分子状態で吸着させた場合の吸収スペクトルを室温、77Kで測定した結果である。室温の結果のみに着目すると、重いアルカリイオンを有する試料ほど、最低励起状態は低エネルギー側にシフトする。アルカリハライド中に埋め込まれたAg⁺イオンによる(4d)¹⁰→(4d)⁹5s遷移は5~6eVの領域に現れる。通常、この遷移は禁制であるが、odd parityフォノン等により弱いながら振動子強度を有する。ゼオライト中のAgI分子の電子状態はかなりイオン性が強くなっていることが推察され、かつフォノンやゼオライトの強い結晶場により有限の振動子強度を有する光遷移として現れたと考えられる。また振動子強度にもアルカリイオンの種類に依存して顕著な温度依存性が見られるのが分かる。

さて、AgIクラスターの配列にもアルカリカチオンは影響を及ぼす。Na⁺イオンを有するゼオライトLTAにAgIクラスターを作成すると、隣接ケージのクラスターはサイズが異なる。一方、K⁺タイプのLTAにAgIを導入すると、各ケージに形成されるクラスターのサイズは同じになる。アルカリイオンサイズやイオン化エネルギーの違いが効いているものと考えられる。Na⁺よりもイオンサイズの小さなLi⁺を使った試料では、やはり隣接ケージ中のAgIクラスターはサイズが異なることが示唆された。



Na⁺, K⁺, Cs⁺イオンを有するFAU型ゼオライトにAgI分子を吸着させた場合の吸収スペクトル