

○石川佳奈、河村芳海、中井浩巳

早稲田大学理工学部化学科（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）

《緒言》 二酸化チタンを用いた光触媒反応は、その水や有機物に対する酸化分解能力から、抗菌・防汚・脱臭作用としての応用が期待され、その高効率化のための研究が多くなされてきた。その反応スキームは、光励起により価電子帯に生じた正孔および伝導帯に生じた電子が、それぞれ酸化及び還元反応を引き起こすことによるものとされている。その反応活性点及び素過程の理解は、光触媒反応の高効率化のために重要である。本研究では、光活性の点から最も効果的とされているアナターゼ型二酸化チタン表面に対する水吸着過程及び光励起状態を、電子状態計算により検討した。

《方法》 二酸化チタンのアナターゼ構造(101)および(001)表面に対する水 1 分子吸着について、クラスターモデルを用いて検討した(Fig. 1)。また、二酸化チタンはイオン性結晶であるため、バルクの原子を点電荷($q_{Ti}=+2, q_O=-1$)でモデル化した。構造最適化は HF、基底関数は 6-21G で行った。励起状態の計算については CIS 法を用いた。

《結果と考察》 基底状態の水 1 分子吸着構造について、(101)面では解離吸着の吸着エネルギー 0.31eV に対して、水分子が表面の Ti 原子に垂直に吸着した分子状吸着の方が 1.92eV と大きく安定化している(Fig. 2)。一方、(001)面では表面の Ti 原子と架橋 O 原子の間の結合が開裂することによって Ti 原子それぞれにヒドロキシル基が吸着した解離吸着構造の吸着エネルギーが 3.40eV となり、分子状吸着の 0.48eV よりも安定化していることがわかる(Fig. 3)。(001)表面の励起状態における電子密度に注目すると、O1 が減少、Ti2 が増加していることがわかり、電荷分離によってそれぞれ正孔と電子が生じた状態であると考えられる(Fig. 4)。水分子解離吸着状態における励起エネルギーは 5.31eV であり、この安定な解離吸着構造の励起状態を経由することによって、活性酸素種であるヒドロキシルラジカルが生成すると考えられる。

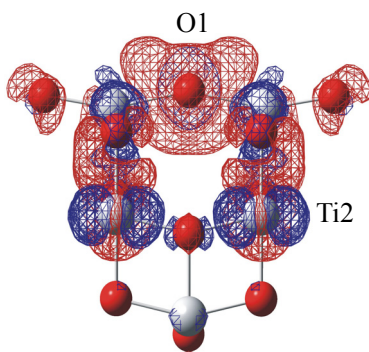


Fig. 4. Ti_8O_{16} cluster における差電子密度図。

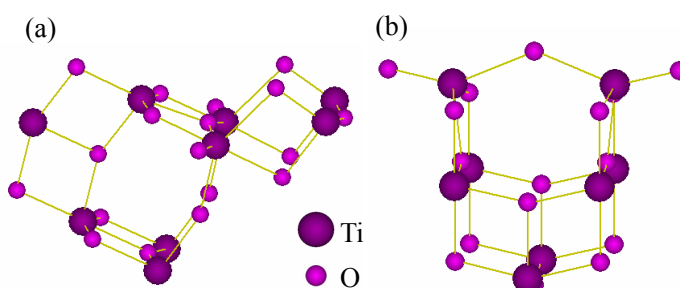


Fig. 1. Ti_9O_{18} (101) cluster (a) と Ti_8O_{16} (001) cluster (b) の図。

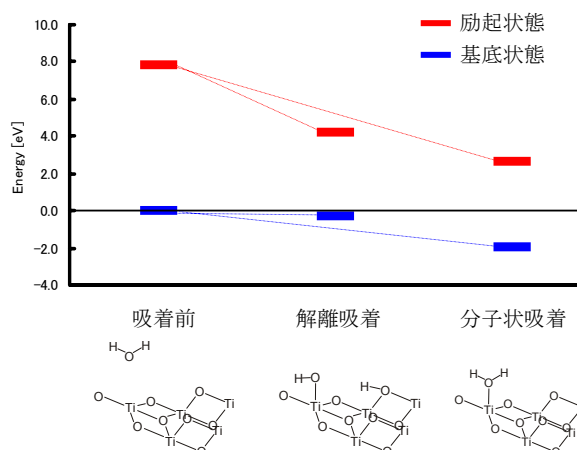


Fig. 2. Ti_9O_{18} クラスタにおける水分子吸着スキーム。

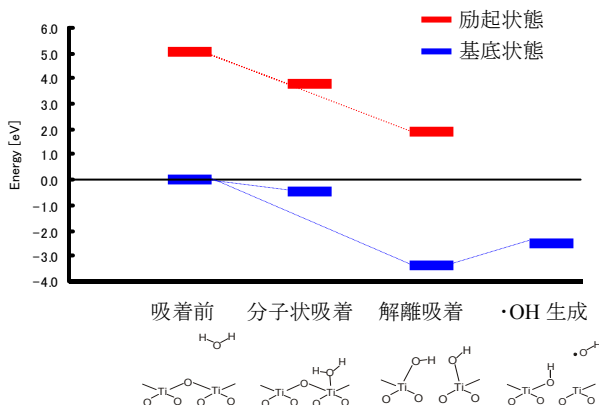


Fig. 3. Ti_8O_{16} クラスタにおける水分子吸着スキーム。