

酸化バナジウムにおける光触媒作用の発現機構と振電相互作用

○ 岩原直也¹, 徳永健¹, 佐藤徹^{1,2}, 田中庸裕¹, 田中一義^{1,3}¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)² 京都大学福井謙一記念研究センター (〒606-8103 京都府京都市左京区高野西開町 34-4)³ JST-CREST

緒言

シリカ上に高分散した酸化バナジウム (図 1) は光触媒としてプロピレンを部分酸化し、高い選択性でプロピレンオキシドを生成する。このとき酸化バナジウムは孤立した 4 面体型 C_{3v} 対称の構造であり、光励起ののち 3 重項状態に末端酸素 (O_t) とプロピレンが反応する [1]。基底状態におけるフロンティア近傍の電子配置は $(a_1)^2(e)^4(a_2)^2$ である。HOMO(a_2) はシリカの Si と結合した酸素 (O_b) の p 軌道由来であり (図 2 左上)、LUMO(e^*) はバナジウムの d 軌道由来で 2 重縮退した軌道である。光触媒作用と関係する光励起は a_2 から e^* への電子遷移に帰属されている [2]。しかし、HOMO である a_2 軌道は O_t 上に軌道係数を持たず (図 2 左上)、 O_t において反応が進むことを説明できない。本研究では振電相互作用に注目して、高分散酸化バナジウムの光触媒作用の活性発現機構について考察した。

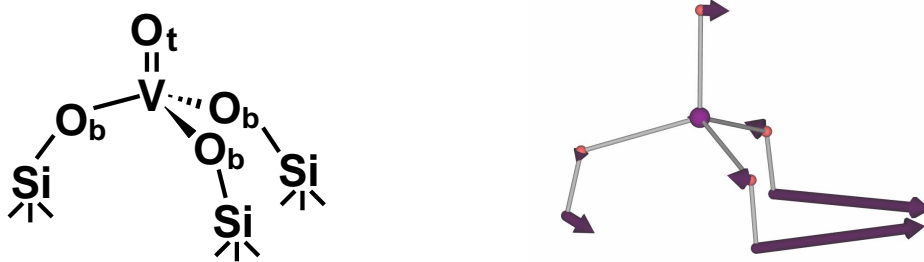
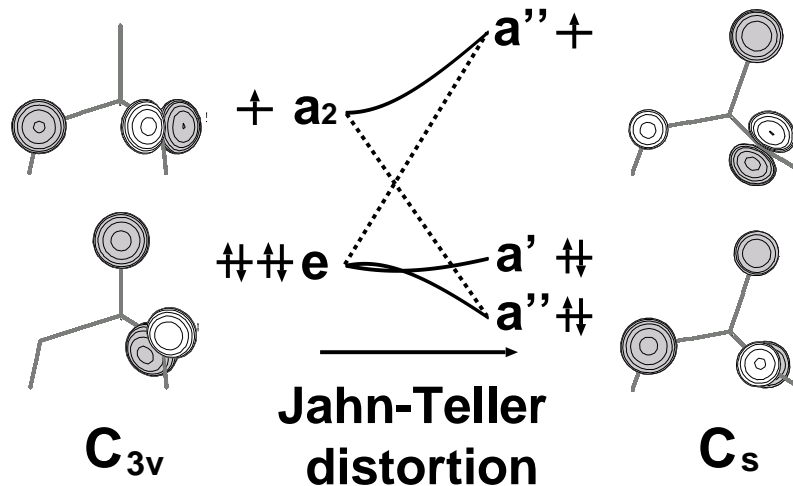
図 1: シリカ上に担持された酸化バナジウム。 図 3: モデル分子 VO_4H_3 の $E_\theta(3)$ モード。

図 2: Jahn-Teller 変形に伴う軌道の変化。

方法

電子 Hamiltonian を $\mathcal{H}_e(q, Q)$ とする。ここで、 q, Q はそれぞれ電子座標と核座標である。基底状態の平衡核配置を $Q = 0$ とし、 \mathcal{H}_e を Q で 1 次まで展開する。

$$\mathcal{H}_e(q, Q) = \mathcal{H}_e(q, 0) + \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_e(q, Q)}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 \quad (1)$$

このとき、 $\mathcal{H}_e(q, 0)$ の固有状態を $\{|k\rangle\}$ として、1 次の振電相互作用定数は次式で定義される。

$$V_{ij}^\alpha = \langle i | \left(\frac{\partial \mathcal{H}_e(q, Q)}{\partial Q_\alpha} \right)_0 | j \rangle \quad (2)$$

光励起等の電子構造の変化により、 $V_{ij}^\alpha \neq 0$ となったならば、構造変形とともに軌道 i, j 間で混合が起こり、エネルギー準位が変化する。

計算には、酸化バナジウム (図 1) の V-O-Si を全て V-O-H に置き換えたモデル分子 VO_4H_3 を用いた。分子の基底 1 重項ならびに 3 重項状態の平衡構造および振動モードは、B3LYP 法を用いて決定した。電子状態は拡張 Hückel 法を用いて得た。

結果と考察

VO_4H_3 の基底 1 重項と 3 重項の最適化構造はそれぞれ C_{3v}, C_s 対称であり、3 重項状態において Jahn-Teller 変形が発現することがわかった。この Jahn-Teller 変形に対する寄与が大きい振動モードは、 $E(3)$ モード (図 3) である。 $E(3)$ モードに沿った変形に伴い、 a_2 は上がり e^* が下がった。拡張 Hückel 計算の結果を model Hamiltonian にフィッティングすることで振電相互作用定数を得た。得られた振電相互作用定数は $V_{a_2e}^{E(3)} = 6.0 \times 10^{-2} \text{eV}/\sqrt{a.m.u.} \text{ \AA}$ と $V_{e^*e^*}^{E(3)} = 1.4 \times 10^{-1} \text{eV}/\sqrt{a.m.u.} \text{ \AA}$ であることから a_2 の不安定化よりも e^* の安定化が大きい。

さらに $E(3)$ モードに沿った変形に伴い a_2 は e と混合し、SOMO(a'') の O_t に軌道係数が現れた (図 2 右上)。

VO_4 をシリカに担持させたモデルにおける VO_4 の $E(3)$ モードに沿った変形でも同様の結果が得られた。

結言

高分散酸化バナジウムの 3 重項状態において Jahn-Teller 効果が発現することがわかった。この Jahn-Teller 変形に対する寄与が大きい振動モードは、 $E(3)$ 変形である。 e^* 間の振電相互作用が系の安定化に重要であることがわかった。プロピレンと O_t が反応するのは、 $E(3)$ 変形により a_2 が e と混合し、 O_t に軌道係数をもつようになるためである。

参考文献

- [1] S. Yoshida *et al*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80**, 119 (1984).
- [2] K. Tran *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2618 (1995).