

高分散シリカ担持バナジウム酸化物における 光触媒活性とリン光スペクトル

○ 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バナジウム酸化物 V_2O_5/SiO_2 (図 1) は光触媒活性をもち、励起 3 重項状態で軽アルケン、軽アルカンを部分酸化する [1]。バナジウム酸化物の LUMO は、対称性のため 2 重に縮退しており [2]、この縮退した 3 重項状態において Jahn-Teller 効果の発現が考えられ、光触媒機能との関連に興味もたれる。我々はすでに、バナジウム酸化物における光触媒活性が、この Jahn-Teller 変形による活性中心の誘起に由来することを報告している [3]。

一方、 V_2O_5/SiO_2 のリン光スペクトルにおいて微細構造が観測されることが従来から知られており、 $V=O_t$ 伸縮振動あるいは $V-O_b-Si$ 伸縮振動の単一の全対称振動モードによる帰属が行われている [2, 4, 5]。本研究では、Jahn-Teller 活性モードを含む複数のモードを考慮し、リン光スペクトルにおける微細構造の帰属を行った。

方法

モデル分子として H_3VO_4 を用いた。リン光スペクトルは、Franck-Condon 近似に基づいて計算した。構造最適化には B3LYP(V: LANL2DZ, O: 6-31G(d), H: 6-31G) を用い、Franck-Condon 因子を計算した。

結果

全対称振動モード a_1 の 2 つと Jahn-Teller 活性モード e の内の 1 つが大きく寄与することが分かった。図 2 のスペクトルは、この 3 つのモードを考慮して得た計算結果 (実線) と実験 (破線) との比較である。従来の帰属では説明できなかったピーク間隔の変化が再現できていることがわかる。リン光スペクトルの結果も、 V_2O_5/SiO_2 の 3 重項状態における Jahn-Teller 効果の発現を示唆しているといえる。

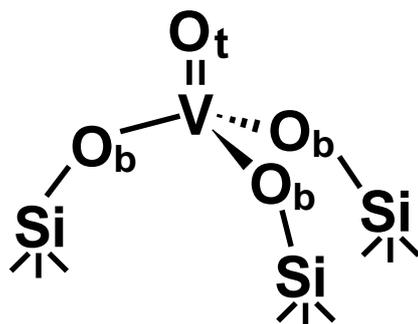


図 1: V_2O_5/SiO_2

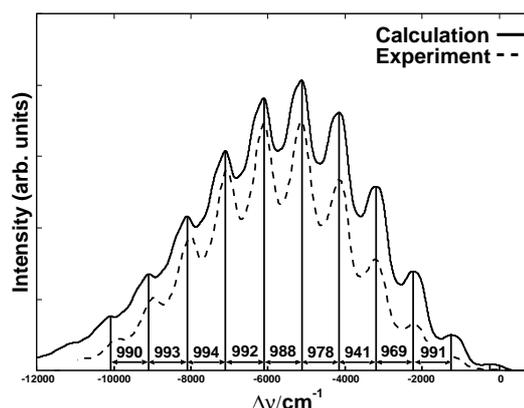


図 2: リン光スペクトル

参考文献

- [1] S. Yoshida, Y. Magatani, S. Noda, and T. Funabiki, Chem. Commun., 601 (1981).
- [2] K. Tran *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 2618 (1995).
- [3] 岩原直也他, 日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会 2P10, (2007).
- [4] A. M. Gritscov, V. A. Shvets, and V. B. Kazansky, Chem. Phys. Lett. **35**, 511 (1975).
- [5] M. F. Hazenkamp and G. Blasse, J. Phys. Chem. **96**, 3442 (1992).