

1P182 酸化チタン表面での水分子の分解機構の理論的研究 - 半経験的分子軌道法 (PM5) による -

(関東学院大学・情科セ¹, WCSC², テクモスラ³, 東工大院・情報理工⁴, 日本医大・物理⁵) 松林 雄一¹, 森 和英^{2,3}, 中野 隆^{2,4}, 香川 浩^{2,5}

1. はじめに

酸化チタンは人体に無害なセラミックで、一般に磁器原料、白色顔料、塗料等の用途に使用されている。近年、これらの用途の他に、本多 - 藤嶋効果として知られる酸化チタンの光触媒機能が注目を集めている。この機能は酸化チタンが光照射 (380 nm 以下) によって空気中の酸素や水分を活性化させて有機物を分解するものである。この機能により酸化チタンは光触媒として、抗菌、防臭、殺菌、防カビ等の材料として使用されており、さらに、化学的安定性、人体や環境への無害性、クリーンな太陽や蛍光灯の光のエネルギーを使用するという点、効果の永続性等から注目を集めている。しかしながら、酸化チタンの光触媒としての反応の詳細についての知見は未だ少ない。そこで我々は酸化チタンの特徴的な構造モデルを作成し、そのモデルにより水分子の分解機構の理論的検討について、半経験的分子軌道法 (PM5) [1] を用いて提案する。

2. 結果及び考察

酸化チタンモデル作成

酸化チタン結晶の反応中心を Fig. 1 の様な Ti-O-Ti 部分と仮定し、構造の三次元モデルを作成した (Fig. 2)。PM5 で計算した結果、作成したモデルには、反応中心上を覆う同位相の MO と、層間に集中している層結合性の MO が特徴的な HOMO として見られた。

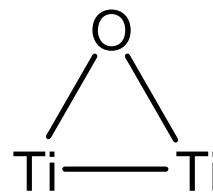


Fig. 1. Reaction center

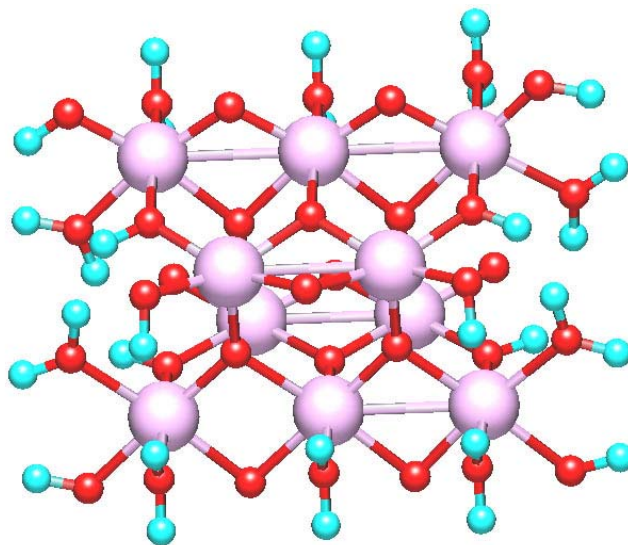


Fig. 2. TiO₂ crystal 3D Structure model.

水の分解の計算

作成した酸化チタンモデル上に水を吸着させて、水の OH 結合を延ばすことにより酸化チタンによる水の分解を PM5 法によりシミュレートした。

まず、酸化チタン結晶上に水分子を配位した。このとき、水分子は反応中心上のチタン原子上に $\text{H}_2\text{O}\text{-Ti}$ のように配位した (Fig. 3-a)。

水の O-H 結合距離を延ばしていったときの Potential energy surface は H-OH 距離約 1.0 で極小、約 1.4 で極大、約 3.0 で極小と言うダブルミニマム的な曲線が得られた。これは光触媒反応の典型系的な Potential energy surface である。

結合を伸ばしていくに従い、水の水素原子が酸化チタン反応中心上の同位相 HOMO に突入しながら酸素に向かっていく。このときはイオン解離的 (水素原子の電荷が大きくなる) に H-OH 結合が切断される。水の水素原子が酸素原子上に移動したとき (H-OH 距離約 1.5) にポテンシャルエネルギーが最大になり、反応中心上 HOMO が酸化チタン層間結合性 HOMO の供給を受けて酸化チタン層間距離が急速に縮まる (Fig. 3-b)。

水の水素原子が酸素上に移動した後は、チタンに向かって移動し始める。このとき、酸化チタン層間結合性 HOMO が反応中心上に供給されながら (徐々に層間距離が変化する) 移動する。また水素原子の電荷は減少していく。

水の水素原子が反応中心上のチタン原子上に到達する (H-OH 距離約 2.9) と、層間の結合性 HOMO はほとんど反応中心上に移動する。このとき、水の水素原子はラジカル状に解離しており、この分解反応はイオン - ラジカルのスイッチングが起こっているものと推測される。また、このときのポテンシャルエネルギーはローカルミニマムとなる (Fig. 3-c)。

我々は以上のように、酸化チタン上での水の分解を半経験的分子軌道法 PM5 により計算し提案する。当日はこの詳細について報告する。

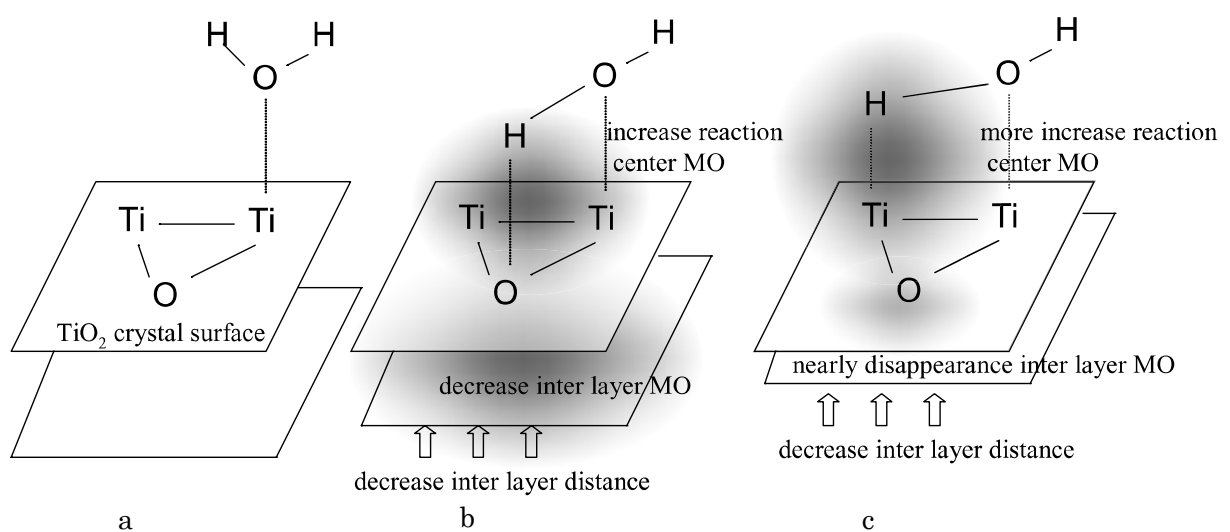


Fig. 3. Mechanism of dissociation of H_2O above the TiO_2 crystal.

[1] Stewart J. J. P. (2001): MOPAC 2002 manual. Fujitsu Ltd.