

第一原理荷電表面計算法による TiO₂ 表面の光誘起親水性メカニズム解析

梶田晴司, 中山隆史^a, 湊丈俊^b, 加藤浩之^c, 川合眞紀^{c,d}

所属名, 豊田中央研究所, ^a千葉大学, ^b東北大学, ^c理化学研究所, ^d東京大学

メールアドレス, fine-controller@mosk.tytlabs.co.jp

概要: TiO₂ 表面の光誘起親水性メカニズム解析のため、第一原理計算による荷電表面計算法を考案した。この方法は高精度な荷電表面の電子状態計算を可能とし、かつ荷電計算による計算時間の増加はほとんどなく、既存コードへの組み込みも容易であるという長所を持つ。この荷電表面計算法により、正荷電 TiO₂ 表面上の吸着水分子反応を解析した。吸着水分子は既存の光誘起親水性メカニズムで提唱されている反応を起こさなかった。一方、正荷電効果により吸着水分子が H₃O⁺へと変化する反応を観測した。この H₃O⁺の生成が光誘起親水性の初期過程に重要な役割を担うと考えられる。

1 はじめに

TiO₂ は照射により疎水表面から親水表面へと変化する光誘起親水性を有し(図 1 参照)、防汚・防曇効果を利用した実用化が進んでいる。光誘起親水性は光生成された正孔(正電荷)が吸着水分子と反応して発現する。また照射しなくとも、電圧により TiO₂ 表面が正荷電する事で親水性に変化する。このことから光誘起親水性において、表面の正荷電が反応の駆動力になると考えられている。

最も流布している光誘起親水性のモデルメカニズムを図 2 に示す[2]: (i)疎水表面には TiO₂ 表面酸素サイト(O_s)に水素(H)が吸着している[3]。 (ii) 光生成された正孔がチタン(Ti)と O_sH との結合を弱める。 (iii) 弱められた Ti-O_sH 結合に物理吸着していた水分子(H₂O)が反応し、新しい O_sH が生成される。この表面 O_sH の増加により親水表面へと変化する。

しかし上述のモデルメカニズムは予測の範囲を超えておらず、理論手法による検証は我々の知る限りなされていない。その理由は、荷電表面は電極反応や STM による電場効果など重要な物理現象を引き起こすにも関わらず、精度よく荷電表面を計算する方法が考案されていなかった事にある。

そこで我々は高精度の荷電表面計算法を考案し、荷電した TiO₂ 表面上の吸着水分子反応をシミュ

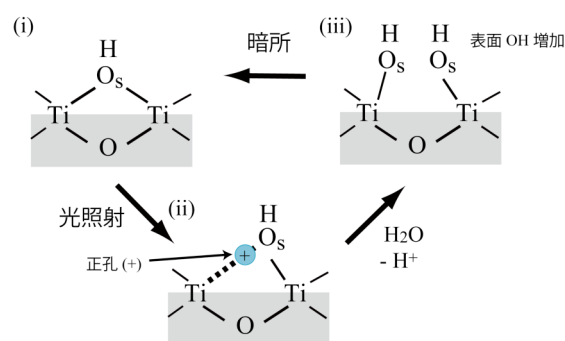


図 2. 提唱されている光誘起親水性のモデルメカニズム。(i)~(iii)は本文中の説明の記号と対応する。

レートすることにより、光誘起親水性メカニズムの解析を行った。

2 荷電表面計算法の開発: 電場誘起電荷シート法

2 つの電極に電池を繋げると、一方の電極表面は正に荷電し、もう一方は負に荷電する。着目する荷電表面と対をなす表面は対極と呼ばれ、互いに逆符号の荷電状態となる。着目する荷電表面から生じる電場は対極の電荷(補償電荷)により遮蔽され対極内部に侵入しない。

第一原理計算によって荷電表面を表現する際にも、着目する表面のみでなく対極の補償電荷の存在を取り入れなくてはならない。この補償電荷として平坦な逆符号電荷シートを挿入する方法が従来用いられていた。しかしこの方法は荷電表面が平坦かつ金属である時のみ有効であり、それ以外の表面(半導体・イオン結晶・吸着分子を持つ表面)には適用できない[4]。

そこで我々は、荷電表面から発する電場をグリーン関数法により導出し、その電場を遮蔽する補償電荷シートを図 3 のように真空中に挿入する方法:

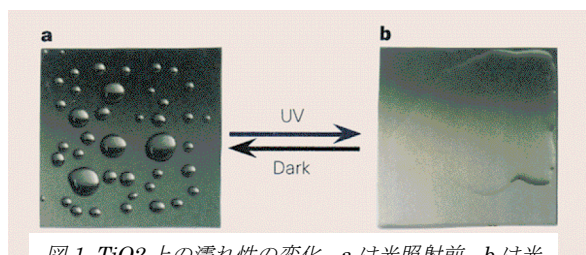


図 1. TiO₂ 上の濡れ性の変化。a は照射前、b は照射後。参考文献[1]より抜粋。

電場誘起電荷シート法を開発した[5]。電場誘起電荷シートの密度 ρ_F は以下の式で表される。

$$\rho_F(k, g) = -\frac{g}{4\pi L} \exp\left[-\left(\frac{ka}{2}\right)^2\right] \tanh(Lg) \sum_{k'} \phi_{slb}(k', g) - \text{sgn}(k) \frac{\text{erf}(|k|a/2)}{4\pi L} \sum_{k'} \phi_{slb}(k', g) k'$$

ここで ϕ_{slb} は原子スラブ層からのポテンシャル、 L はユニットセルの z 軸長さ、 \mathbf{k} 、 \mathbf{g} はそれぞれ z 軸方向およびそれに垂直方向の波数ベクトルを表す。 a はチャージシートの厚さを表す。

この方法により対極に誘起される補償電荷は正確に表現され、一般的な表面に対して高精度な荷電表面状態の計算が可能となる[5]。また簡潔な数式で表現できるため、既存コードへの組み込みが容易であり、荷電表面計算による計算時間の増加もほとんどない。

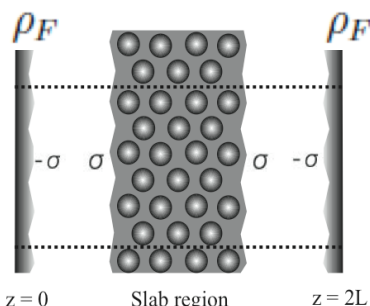


図3. 原子スラブ領域と電場誘起電荷シートを配置したユニットセル側面図。 σ は荷電量を表す。 ρ_F は電場を遮蔽するように密度分布が変化する。

3 正荷電 TiO_2 表面上の吸着反応

以上の荷電表面計算法を密度汎関数法に基づく第一原理計算プログラムに組み込み、図 2 (iii) に示す反応が進むかを検証した。図 4 (a), (b) はそれぞれ吸着水分子が OsH サイトで乖離吸着、分子状吸着した配置である。配置(a), (b)をとるための吸着エネルギーは 1.56 および 1.01 eV と吸熱的であり、この配置はエネルギー的に不安定である。つまり光誘起親水性モデルメカニズム図 2 (iii) のような表面 OsH の増加は実現されない。

一方、水分子を OsH サイトに割り込む配置ではなく、単に OsH 上方に配置させた(図 5(a))。正に荷電すると、図 5(b) のように OsH の H は吸着水分子へと移動し H_3O^+ を形成した。吸着エネルギーは -1.54 eV であるため、 H_3O^+ は安定に存在する。 H_3O^+ は水分子のクラスターを形成する事が知られている。我々はこの正荷電効果による H_3O^+ 生成が TiO_2 上の吸着水分子群の吸着構造を変えることで、親水性へと変化すると予測している。

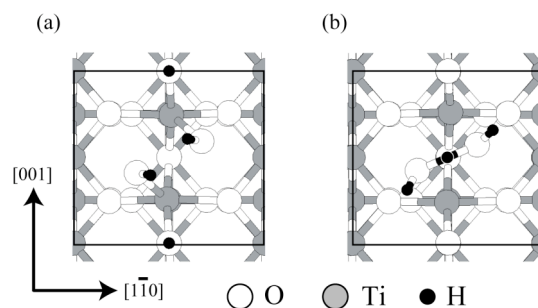


図4. 水分子が OsH サイトに(a) 乖離吸着した表面、(b) 分子状に吸着した表面の上面図。

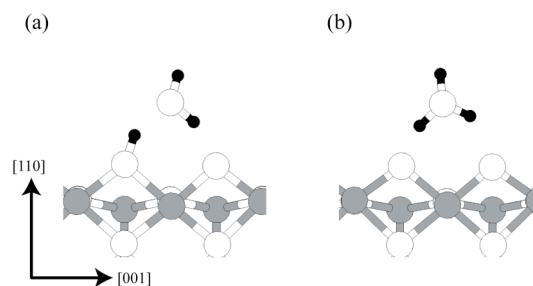


図5. (a) 水分子が OsH サイト上に吸着した表面と、(b) 荷電させた表面の側面図。

4 まとめと展望

高精度で荷電表面の電子状態を計算できる第一原理電子状態計算法を開発した。 TiO_2 表面上の吸着水分子は、既存の光誘起親水性メカニズムで提唱されている反応を示さなかった。一方、正荷電効果により吸着水分子が H_3O^+ へと変化する反応を観測した。この H_3O^+ の生成が光誘起親水性の初期反応に重要な役割を演じていると考えられる。

さらなる光誘起親水性メカニズムの検証には、多数の水分子を含めた第一原理分子動力学法による時間発展計算が必要である。本荷電計算法は既存コードへの組み込みが容易であるため、通常的第一原理計算部分の並列化と高性能なスーパーコンピュータが実現されれば、メカニズムの全容解明につながると期待される。

参考文献

- [1] R.Wang, *et al.*, Nature (London), 388, 431 (1997).
- [2] N. Sakai, *et al.*, J. phys. Chem.B, 107, 1028 (2003).
- [3] S. Kajita, T. Minato, H. S. Kato, M. Kawai and T. Nakayama, J. Chem. Phys. 127, 104709 (2007).
- [4] S. Kajita, T. Nakayama and J. Yamauchi, J.Phys. Conf. Ser., 29, 120 (2006)
- [5] S. Kajita, T. Nakayama and M. Kawai, J. Phys. Soc. Jpn., 76, 44701 (2007)