

水分子吸着したTiO₂表面の表面応力と励起状態

(東大院工) 神坂英幸・山下晃一

【序】よく知られているように、酸化チタンは光触媒作用を持つ代表的な物質である。なぜ酸化チタン表面が顕著な光触媒作用を持つかについての研究は多岐にわたるが、近年その理由の一つとして光誘起親水化反応が注目されている。これは光照射によって酸化チタン表面に何らかの準安定状態が形成され、その親水性(濡れ性)が著しく高まる現象である。

Sakaiらは実験的手法を用いて、この現象が表面に付着した物質の光触媒作用による分解に起因しているのではなく、光照射が引き起こす表面水酸基の関与が大きいことを見いだした[1]。彼らの実験によると、XPS測定による表面水酸基由来のO1s強度および水の接触角度の逆数には、ほぼ紫外光照射時間に比例した増加が認められる。彼らはこの結果から、まず表面の酸素欠陥に吸着した水酸基が固体中に生じた正孔を補足して正電荷を帯び、次に水分子が水酸基中のプロトンと置き換わって新たな水酸基が二つ生成する反応メカニズムを提唱している。更に柴田らは、ルチル構造の酸化チタン(100), (110), (001)表面に対して、光誘起親水化に伴う表面硬度変化の測定を行った。彼らは、いずれの表面も光照射によって長寿命の構造変化を起こし、それに伴い圧縮応力が発生して表面硬度の増加が生じることを報告している[2]。

そこで本研究では、ルチル(100), (110)表面に吸着した水分子や水酸基の構造と、吸着に伴う表面応力変化を理論的に計算した。具体的な吸着物には、水分子が吸着したものと、酸素欠陥に水酸基が1つ(=水素原子)および2つ(=水分子の解離)吸着した場合について行った。

【計算方法】計算には、通常密度汎関数法に基づくバンド計算の手法を用いた。三次元方向の周期性を持たせるため、表面は薄膜モデル(スラブ)で表現した。単位セルあたりTi原子8個、O原子16個を用い、(100)および(110)表面を 2×2 として構成した。この表面に対して上記の吸着に対応する吸着分子および酸素欠陥を加えた。恣意性を排除するため吸着分子の初期配置をランダムに生成し、そこから構造最適化を行った。初期配置はいずれの構造に対しても32通り行い、十分に収束した結果を得た。汎関数にはPerdew-WangのPW91型を利用した。なおここでの格子定数には、実験値を用いた。計算に用いたプログラムはVASPで、用いた擬ポテンシャルは超ソフト擬ポテンシャル型である。計算はスピン分極を伴った場合についても行った。

更に応力変化の原因を調べるため、分子吸着に伴って発生する応力テンソルの主軸に沿って伸縮させたセルに対する構造最適化と応力計算を行った。伸縮率は、0.96, 0.98, 1.02, 1.04の4通りをそれぞれの軸について行った。分子吸着の影響のみに注目するため、応力テンソルには清浄薄膜からの差分を採用した。

【計算結果】構造最適化の結果、水分子を吸着させた場合には、水分子が酸素原子側から酸化チタン表面に分子吸着し、水分子の水素の一つが隣の表面酸素原子に水素結合した構造が得られた。また酸素欠陥をもつ表面に水酸基二つを吸着させた場合には、先の水分子が解離吸着した構造が得られた。水分子の解離は、水素結合をした水素と酸素原子の間で起こっている。水分子の分子吸着と解離吸着エネルギーは、(100)面では0.73eVと0.81eV、(110)面では0.63eVと0.55eVであ

った。また酸素欠陥に水酸基を吸着させた場合には、清浄表面の酸素原子上に水素原子がほぼ垂直に吸着した構造が得られた。いずれの構造も、スピン分極を伴わない電子状態（水素吸着の場合は二重項状態）が、エネルギー的にもっとも安定な結果を与えた。

計算の結果得られた圧力変化を、ルチル(100)表面について右に示す。(100)面では、酸素欠陥周辺に水酸基が二つ吸着している場合に、張力が生じていることが解る。一方、水酸基が一つ吸着した場合や水分子が吸着した場合には顕著な変化は見られない。これらの傾向は、実験での報告と定性的に一致している。これに対して(110)ではいずれの分子吸着の場合にも、圧力発生が見られる。

表面テンソル変化を化学結合の観点から理解をするため、格子の伸縮に伴う化学結合距離の変化を調べた。具体的には、格子定数に実験値を利用した単位セルと、上記の圧力変化がゼロとなる格子定数を利用した単位セルについて、各化学結合の結合長を比較した。その結果、(100)表面では水分子および表面水酸基の水素結合間の化学結合距離、(110)表面では水素吸着した架橋水素原子の隣の酸素-チタン原子間距離の変化が大きいのを見いだした。ただし格子定数変化に伴う化学結合距離の変化は、単位セル全体に分散しており、表面応力変化を特定の化学結合のみに帰属することは出来なかった。

また水分子の分子吸着と解離吸着間の異性化反応について、その遷移状態計算を行った。計算には、NEB法 (Nudged Elastic Band 法) を用いた。反応障壁の高さは、分子吸着構造を基準として、(100)面では 0.19eV、(110)面では 0.35eV となった。なお(110)表面での遷移状態構造は、水の解離吸着構造に近い形となっていた。

【今後】 現在は、計算に用いる単位セルの大きさについての収束性を見るため、単位あたりチタン原子 24 個を含むより大きなセルで同様の計算を行っている。この結果については当日報告する。更に、上記の構造の励起状態について、クラスターモデルを用いた研究を予定している。これには通常分子軌道法を用いたものと、埋め込み型密度汎関数法 (KSCED 法; Kohn-Sham with constrained electron density) および時間依存密度汎関数法 (TDDFT 法; Time-dependent density functional theory) を利用した二種類を計画している。これらについても、結果が間に合えば、当日報告する。

【参考文献】

- [1] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1028 (2003)
- [2] 柴田竜雄、入江寛、橋本和仁、酸化チタンの表面応力と光誘起親水化活性、会報光触媒活第 14 号

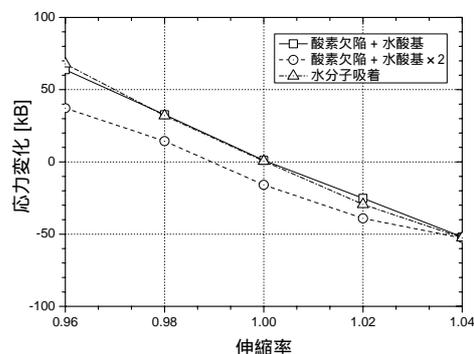


図 1 (100)表面での圧縮・伸張に伴う応力変化。簡単のため応力テンソルの対角成分の平均を示す。



図 2 (100)表面に解離吸着した水分子の様子。图中的矢印は、セル伸縮に寄与する化学結合。