

# 1P12 酸化チタンバルクおよび表面に対するガウス基底周期境界条件計算

○中井 浩巳<sup>1,2</sup>, Gustavo E. Scuseria<sup>2</sup>

<sup>1</sup>早稲田大学理工学部化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

<sup>2</sup>Rice University, Dept. Chemistry (6100 South Main, Houston, TX 77005, USA)

【緒言】1972年にFujishima-Honda<sup>[1]</sup>により半導体電極を用いた水の光分解が報告されて以来、二酸化チタンは光触媒および光電気化学の中心的役割を果たしてきた。その後も、Kawai-Sakata<sup>[2]</sup>による有機廃棄物分解への応用、Grätzelら<sup>[3]</sup>による光増感太陽電池の開発などさまざまな工学的研究がなされてきた。2001年にはAsahiら<sup>[4]</sup>が窒素ドーピングすることにより可視応答光触媒を開発した。これらの現象に対してその学理は必ずしも十分には理解されていない。本研究では、anatase型二酸化チタンのバルクおよび表面に対してガウス基底周期境界条件(PBC)計算を行い、光触媒のメカニズムの解明を目指す。

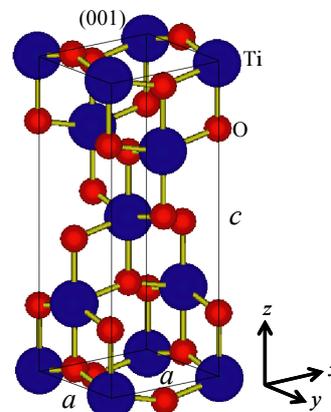


Fig. 1. Unit cell of anatase TiO<sub>2</sub>.

【計算方法】図1に示すUnit Cellを用いてバルク(3D)および(001)表面(2D)のPBC計算を行った。予備計算としてバルクに対するUnit Cell Size依存性を調べたが、TiO<sub>2</sub>あたりの全エネルギーは10<sup>-5</sup> hartreeの精度で一致した。Auxiliary Functionによる電子密度の展開およびFast Multipole Methodを用いることにより、クーロン積分計算の効率化を図った。すべての電子状態計算は、Gaussian Development Version (GDV)を用いて行った。

【結果と考察】表1にバルクおよび(001)表面に対して凝集エネルギーおよびバンドギャップを示す。凝集エネルギーはDouble-εクラスでまずまず実験値を再現している。しかし、よく知られているように、バンドギャップは実験値より大きく過小評価している。バルクに対する構造最適化の効果は小さいが、表面のバンドギャップには0.4eV程度のblue-shiftをもたらしている。図2は、表面第1層または第4層のO原子をN原子と置換した場合のバンド構造である。計算レベルはPBE/6-31Gなのでバンドギャップは過小評価しているが、N-dopeによりバンドギャップがred-shiftしていることが分かる。これはAsahiらの実験結果とも対応している。

Table I. Cohesive energy and minimum band gap of anatase TiO<sub>2</sub> bulk and (001) surface.

System	Geometry	Basis Set	Functional	Cohesive Energy (eV)	Min Gap (eV)
Bulk	SP	STO-3G	LDA	29.61	4.07
		STO-3G	PBE	26.16	4.19
		6-31G	LDA	20.82	2.08
		6-31G	PBE	17.42	2.17
Bulk	OPT	6-31G	PBE	17.49	2.20
		6-31G	PBE	17.49	2.20
Surface	SP	STO-3G	LDA	28.57	3.58
		STO-3G	PBE	25.26	3.67
		6-31G	LDA	20.36	1.86
		6-31G	PBE	17.11	1.91
		6-311G	LDA	20.18	1.83
		6-311G	PBE	16.93	1.90
		OPT	6-31G	PBE	17.20
Exptl.				20	3.2

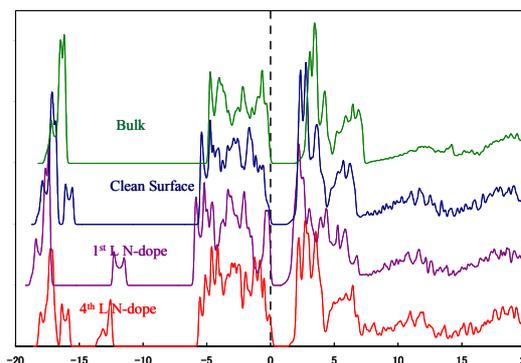


Fig. 2. DOS of anatase TiO<sub>2</sub> bulk, (001) surface, and N-doped (001) surface.

<sup>[1]</sup>A.Fujishima, K. Honda, *Nature (London)*, **238**, 37 (1972).

<sup>[2]</sup>T. Kawai, T.Sakata, *Nature (London)*, **282**, 283 (1979); **286**, 474 (1980).

<sup>[3]</sup>B. O'Regan, M.Gratzel, *Nature (London)*, **353**, 737 (1991).

<sup>[4]</sup>R.Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).