

Energy Density Analysis の酸化チタン系への適用

○河村芳海・中井浩巳

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)

【緒言】二酸化チタンを用いた光触媒反応は、太陽電池などへの応用の期待から、その可視応答化、高効率化のための研究が多くなされてきた。しかし電荷分離や再結合、酸化還元反応の素過程のメカニズムは詳細に理解されていない。電子状態計算はこれら反応素過程を取り扱うのに有用なツールであるが、表面上での反応を取り扱うには、通常 Embedded Cluster モデルもしくは Periodic モデル[1]といった何らかのモデル化が必要となる。バルクとして Madelung Potential (MP)などを置く MP model では、MP を置く数や強さ、用いるクラスターのサイズの選択に任意性があり、問題となる。当研究室で最近提案した Energy Density Analysis (EDA) [2]は、電子状態計算で得られる全エネルギーを構成原子に分割する方法である。EDA を用いると、クラスター部分のみのエネルギーが定義できるため、得られる Energy Density を用いて適切な MP の数や強さ、クラスターサイズを決定することができる[3]。本研究では、光触媒としてよく用いられる二酸化チタンの anatase 構造について、クラスターモデルでの取り扱いの妥当性について検討を行った。

【結果と考察】まず、MP の数に対する収束性を検討した。クラスターサイズは Ti_2O_4 、周りに置く MP の強さは $(q_{\text{Ti}}, q_{\text{O}})=(+2.0, -1.0)$ とした。Table 1 に周りに置く MP の数に対する凝集エネルギーの依存性を示す。周りに5層以上のMPを置くことにより、凝集エネルギーが収束していることがわかる。次に、クラスターのサイズ・形に対する凝集エネルギーの依存性を検討した (Fig. 1)。ここでは、MP を置かない Bare Cluster 及び、クラスターの端の酸素原子を ECP でキャップする Total Ion Potential (TIP)モデルに対しても評価を行った。どのモデルにおいても、クラスターのサイズ・形に依存して凝集エネルギーが大きく変化するが、 Ti_8O_{16} 程度で収束している。 Ti_9O_{18} クラスターにおける周りの MP の強さに対する Energy Density の依存性を Fig. 2 に示す。各原子の Energy Density は $(q_{\text{Ti}}, q_{\text{O}})=(+2.0, -1.0) \sim (+3.0, -1.5)$ のとき最もばらつきが小さく、均一なバルクの表現に近い。しかしこの場合においても、キャップされていないクラスターの端に位置する Ti 原子は、最も安定な Ti 原子に比べて +26.9 eV と大きく不安定化しており (Fig. 3)、モデルの記述の不十分さを示している。

Table 1. 凝集エネルギーの MP の数に対する依存性(SVWN/STO-3G).

Model	MP layer	Number of MPs	Cohesive energy [eV]
#0	0*0*0	0	20.58
#1	3*3*3	156	23.38
#2	5*5*5	744	23.39
#3	7*7*7	2052	23.39
#4	9*9*9	4368	23.39

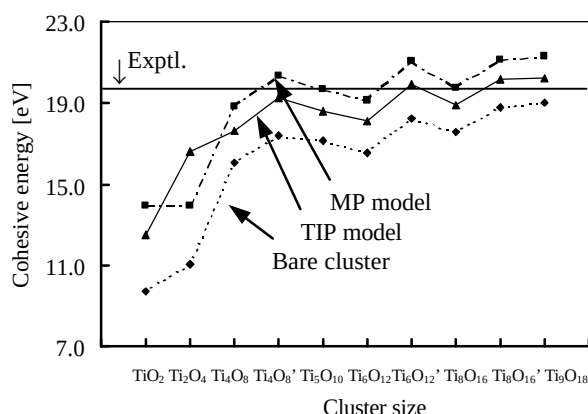
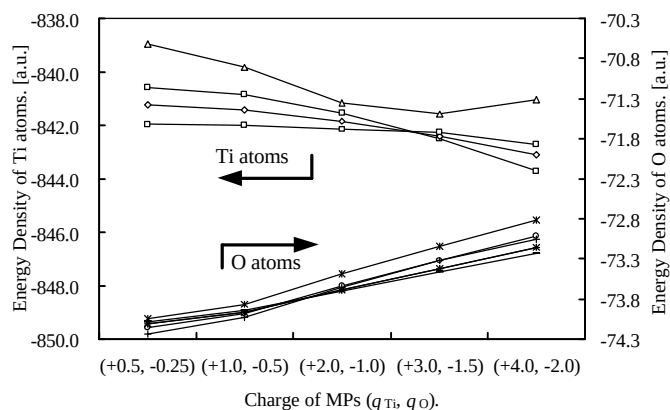
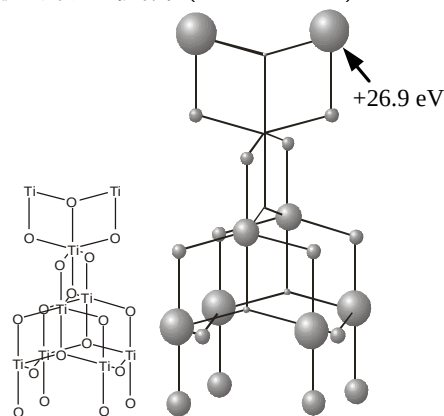


Fig. 1 凝集エネルギーのクラスターサイズ及び形に対する依存性(BLYP/STO-3G).

Fig. 2. Ti_9O_{18} クラスターにおける各原子の Energy Density の電荷依存性(BLYP/STO-3G).Fig. 3. Ti_9O_{18} クラスター, $(q_{\text{Ti}}, q_{\text{O}})=(+2.0, -1.0)$, TIP モデルにおける構成原子の Energy Density. 球の大きさは最も安定な原子からの不安定化を示す.

[1] 中井浩巳, G. E. Scuseria, 日本コンピュータ化学会春季年会 (東京) 1P12, 2003.

[2] H. Nakai, Chem. Phys. Lett., 363, 73-79 (2002).

[3] 河村芳海, 中井浩巳, 分子構造総合討論会 (神戸) 1C14, 2002.