

**立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)**

**大学院学生研究**

**2016年度研究成果報告書**

<b>研究科名</b>	立教大学大学院	理学	研究科	化学	専攻		
<b>研究代表者</b> (2017年3月現在のものを記入)	在籍研究科・専攻・学年		氏名				
	理学研究科・化学専攻・ 博士後期課程2年		杉崎 裕一 印				
<b>指導教員</b>	所属・職名		氏名				
	理学部・教授		枝元 一之 印				
<b>自然・人文・社会の別</b>	<input type="checkbox"/> 自然	<input type="checkbox"/> 人文	<input type="checkbox"/> 社会	<b>個人・共同の別</b>	<input type="checkbox"/> 個人	<input type="checkbox"/> 共同	名
<b>研究課題</b>	第一原理計算を用いた金属酸化物/金属界面の研究						
<b>研究組織</b> (研究代表者・共同研究者) ※2017年3月現在のものを記入	在籍研究科・専攻・学年		氏名				
	理学研究科・化学専攻・ 博士後期課程2年		杉崎 裕一 (研究代表者)				
<b>研究期間</b>	2016 年度						
<b>研究経費</b> (1円単位)	(支出金額) 454,020 円 / (採択金額) 500,000 円						

**研究の概要** (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

第一原理計算を用いて、Ag(110)上に合成した2次元酸化チタンの結晶構造を求める研究を行った。第一原理計算を行う設計段階では、Orzali (PRL 97, 145101(2006))をもとに酸化チタンの構造をモデリングし計算を行ったが、結晶構造がエネルギー的に安定化を示さなかった。

そこで、X線で実験的に明らかとなっている3次元酸化チタンの結晶構造を元に、3次元酸化チタンの結晶構造をAg(110)上に吸着させ、エネルギー計算を行った結果、Ag(110)上ではrutile型がエネルギー的に安定であることを明らかにした。予備実験の結果と併せることで、Ag(110)上に合成した酸化チタンは2次元に特有の結晶構造であることを示唆した。

**キーワード** (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

{ 第一原理計算 } { 酸化チタン } { 2次元 }

**研究成果の概要** (図・グラフ等は使用しないこと。)**【背景】**

光触媒は太陽光をエネルギーに変換する物質であり、低炭素社会実現に向けた新たな物質として精力的に研究が行われている。光触媒の中でも酸化チタンは、唯一実用化されている光触媒である。この酸化チタンの光触媒活性の向上の方法の1つとして、2次元結晶(薄膜)にする方法が提案されている。薄膜化することで、酸化チタンに量子サイズ効果をもたせ、これまで以上に光触媒機能が向上すると、T. Sasaki (J. Phys. Chem. B 105, 6116 (2001))らにより報告があり、これの達成に向けて金属基板上に酸化チタンを2次元結晶として合成する研究が行われてきた。

しかし、金属基板上に合成された2次元酸化チタンはこれまで単結晶として合成されておらず、多結晶体であったため高活性化のメカニズムの解明が不可能であった。

研究代表者は、単結晶2次元酸化チタンの合成に向けて、Ag(110)上に酸化チタンの合成とその電子状態解明をこれまで行ってきた。Ag(110)は上記のT. Sasakiらの報告にあった2次元酸化チタンの格子定数とよく一致する格子定数の基板であるため、単結晶2次元酸化チタンが合成できると期待できる基板である。そして、これまでの研究で単結晶2次元酸化チタンと思われるデータを得られていた。

**【目的】**

そこで本研究では、これまでのデータを元にAg(110)上に合成した酸化チタンが2次元酸化チタンかどうかを明らかにすることを目的として、第一原理計算による結晶構造解析を行った。そこで、表面・固体計算で利用されているフリープログラムであるQuantum Espressoを用いて第一原理計算を行った。

**【結果】**

Orzali (PRL 97, 145101(2006))の報告によると、2次元酸化チタンはAnatase型酸化チタンの結晶構造を[001]方向に上部半分をhalf-unitずらすことで得られると報告がある。そこで、まずはこのモデルの検証を行った。

X線構造解析により得られているAnatase酸化チタンの結晶構造をNIMSデータベースより引用しhalf-unitずらした構造をモデリングし、計算をPW91/Vanderbilt ultrasoft pseudopotentialsで行った。

Orzaliらの報告では $3.73 \times 3.02 \text{ \AA}$ の格子定数で2次元酸化チタンが得られると報告しているが、この格子定数では計算が収束せず、結晶構造が得られなかった。そこで、この格子定数を基準に系統的に格子定数と周期境界条件を変えて結晶構造計算を行ったが、Anatase型を元としたモデルでは計算が収束しなかった。

そこでAg(110)上に合成した酸化チタンが2次元に特有のものか、3次元酸化チタンなのかを明らかにするために、Ag(110)上にRutile型とAnatase型酸化チタンを吸着させ、エネルギー計算を行った。この2つでは、Rutile型が吸着エネルギー的に安定な構造であることを示した。

しかしながら、予備実験で行った低速電子線回折およびX線吸収端近傍微細構造ではRutile型でもAnatase型でも整合性の取れない結果が得られており、本研究で得られたエネルギー計算の結果を考慮すると2次元酸化チタンがAg(110)上に合成されていると結論づけられる。

**【まとめ】**

Ag(110)上に合成した酸化チタンは、第一原理計算によるエネルギー解析から2次元結晶であることを示唆する結果が得られた。

研究成果の概要 つづき

※この(様式2)に記入の成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4縦型横書き1枚・自由様式)を添付すること。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

- ① Yuichi Sugizaki, Kenichi Ozawa, Kazuyuki Edamoto  
“Growth of ultrathin titanium oxide films on Ag(110)”  
Japanese Journal of Applied Physics  
投稿済み査読中 (Manuscript No.: RP170125)