

Pt ステップ面に吸着した水の構造
Water structure at Pt stepped surfaces

京都大学大学院 理学研究科化学専攻 分子分光学分科 渡邊一也

研究成果概要

我々の研究室では、超高真空下での和周波発生振動分光法を用いて白金単結晶表面に吸着した水分子の構造を研究している。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、Pt(533)面および Pt(553)面のステップに吸着した水分子の構造を推定した。あわせて振動数解析を行い、実験で観測された振動スペクトルとの比較を行った。実験では Pt(553)の方が Pt(533)に比してより高い吸着エネルギーを示し、OH 伸縮振動数がより低波数シフトする結果が得られており、この現象の微視的要因を探ることを目的とした。

アプリケーションとして、Materials Studio の CASTEP および Dmol³ を使い、3層および4層の Pt 微斜面スラブを構造最適化し、そのステップに水分子を配置して構造最適化を行った。汎関数に GGA-PBE を使い、TS 法による DFT-D 補正を用いた。CASTEP では、平面波基底のエネルギーカットオフを 570 eV とし、OTFG ultrasoft 擬ポテンシャルを用いた。Dmol³ では DNP 数値基底で全電子計算を行った。下図には、Pt(533)および Pt(553)ステップ上の水分子の構造最適化の結果と吸着電子密度差のプロットを示す。それぞれの吸着エネルギーは Pt(533): 0.428 eV、Pt(553): 0.573 eV と推定され、Pt(553)の方が高い吸着エネルギーを示した。電子密度差プロットでは、Pt(553)において、より深い subsurface の Pt 原子に d 軌道様の電子密度差が表れており、吸着による軌道混成が基板内部に及んでいることがわかる。また、ステップからテラス側に向いた OH 基とテラスの Pt 原子の間に電子密度の増大があり、基板との水素結合が形成されていることを示唆する。これらの微視的要因により、Pt(533)よりも Pt(553)の方が高い吸着エネルギーを示し、かつ、OH 伸縮振動数が低くなるという実験結果が得られたと考えられる。加えて、計算で推定された OH 伸縮振動数は、実験値と良い一致を示した。

