

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(553)面のステップに吸着した水分子や水酸基の構造を推定した。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)面のステップを酸素修飾後に水を吸着すると、水の解離により水酸基が生成し、加えて水の吸着配向が水酸基の存在により変化することが示唆されており、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 を用い、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 を用い、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。

計算の結果、Pt(553)のステップサイトに吸着した水酸基について、複数の安定化構造とそれぞれの OH 伸縮振動数を推定し、実験との良い一致を得た。加えて、酸素をあらかじめ被覆しない Pt(553)においては、ステップに吸着した水分子が供与する水素結合により、テラスの水分子が OH 基を基板側に向けた配向が安定化するのに対し、ステップに水酸基が吸着した場合は、むしろテラスサイトの水からの水素結合をステップの水酸基が受け取るため、テラスの水分子は酸素原子を介して Pt に吸着する配向をとり、その結果表面全体の水分子配向が大きく変化することが見出された。これは和周波発生振動分光の実験で観測された OH 伸縮振動領域の非線形感受率虚部の符号、およびその面積強度が、表面水酸基の存在により変化する事実を良く説明する。

発表論文(謝辞あり)

Naoki Nagatsuka, Takumi Otsuki, Shota Kamibashira, Takanori Koitaya, and Kazuya Watanabe, “Water orientation on platinum surfaces controlled by step sites” The Journal of Chemical Physics, **161**, 094705 (2024).