

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

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 分子分光光学研究室 渡邊一也

研究成果概要

当研究室では、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 単結晶微斜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(533)面とPt(211)面のステップでの水の挙動を比較した。これらの微斜面は共に(100)タイプのステップを有するが、テラス幅が前者に比して後者が1格子分広いという違いがある。このわずかな基板表面構造の違いが OH 伸縮振動領域のスペクトル形状に大きな違いをもたらすことがわかっており、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。

DFT によると、Pt(533)、Pt(211)共にステップサイトにおいて水の1次元鎖構造が安定構造として得られたが、Pt(211)の場合は、隣接ステップ間の距離が近いため、隣接ステップに独立した水の1次元鎖を配置した構造は安定ではなく、隣接ステップにおける水の鎖が、もう一方のステップの水の鎖に近づき、水素結合ネットワークを形成する構造が安定であるという結論が得られた。すなわち、Pt(211)面においては、水の吸着はステップとその隣接するテラスサイトに同時に進行するという吸着挙動が予測された。実験においては、昇温脱離法および振動分光法による観測で、Pt(533)においては両者でステップとテラスからの信号が明確に区別できる一方で、Pt(211)においては、ステップとテラスの信号が区別できないという結果が得られており、DFT 計算の結果は、これらの実験事実と整合するものである。

発表論文(謝辞あり)

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5c04469>

“Water Adsorption on Pt(211): Insights from Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy”, Naoki Nagatsuka, Takumi Otsuki, Takanori Koitaya, and Kazuya Watanabe, J. Phys. Chem. C 2025, **129**, 16176–16188.