

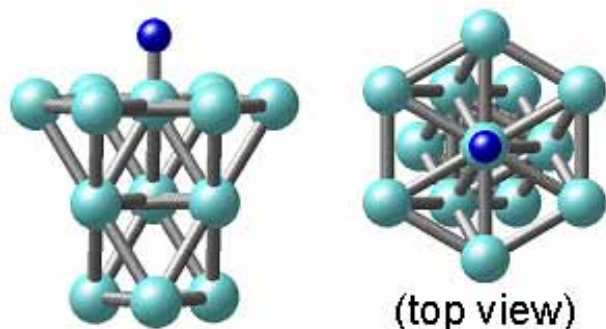
1P096

DFT計算による外部電場下でのPt電極に吸着した水素原子の振動解析

(NEC基礎・環境研) 友成六美

<序> 過電下で Pt 電極上に化学吸着した H 原子の FT-IR スペクトルの測定結果[1]を理論計算により解析している。電極表面の on-top サイトに化学吸着していると推測される H 原子の Pt-H の stretching 振動の吸収波数が 1V あたり約 140cm^{-1} という大きな電位依存性(シフト)を示し、この変化の原因ははっきりしていない。CO 吸着での観測ではこのような大きなシフトは例がなく、H 原子は直接電極表面に吸着しているため、より敏感に電界に反応しているのではないかとされている。そこで、Pt のクラスターを電極のモデルとして用い、“過電下の電極”を再現するために様々な仮定を施して pure-DFT 計算を行う事により、Pt-H ボンドの stretching 振動の波数の変化の原因を探る事にした。計算により実験結果を再現できれば、実際に電極に掛かっている有効電界の強度を知ることができ、同時に、有効電界下での反応等を調べるための計算手法を確立したい。

<計算方法> 理想的な Pt(111)面から表面 3 層分を切り出して Pt₁₃ クラスターとし、H 原子は

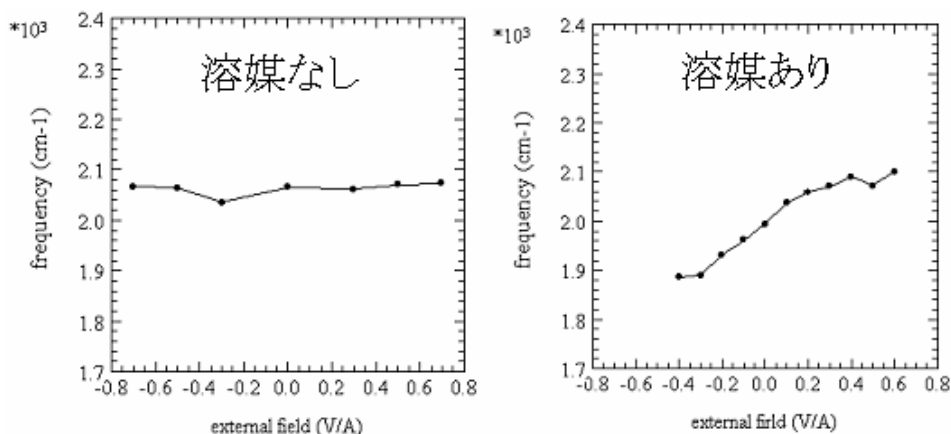


実験からの示唆の従い中心の Pt 原子上に吸着させた(左図を参照)。DFT 計算には Amsterdam Density Functional (ADF) プログラムパッケージ[2]を用いた。Pt には effective core potential を用い、5d と 6s の valence 部分を triple にした TZP タイプの STO 基底を用いた。Beck の exchange 関数と Perdew の correlation 関数を用いた。電

極表面付近に過電により生じた電気二重層による電場の効果を取り入れるために外部から一般的な静電場(表面垂直方向のみ)を掛け、この中に Pt-H ボンドを含む全系を置いた。溶媒効果は ADF に組み込まれた Conductor like Screening Model 法により、誘電率 78.4(バルクの水の値)の連続体で全系をくるむことにより、計算に取り入れた。振動数は H 原子核の位置を動かしてポテンシャル曲線を得て、それを多項式に fitting する事によりその 2 次微分から求めた。

<結果と考察> まず外部電場ゼロに於いて、ポテンシャル fitting による Pt-H stretching 振動数を ADF の振動解析の結果と比較し、溶媒なし/ありどちらの場合も fitting から求めた誤差は $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ 程度と確認した。溶媒なし場合の振動数は 2050.95 cm^{-1} 、溶媒ありの場合は 1994.02 cm^{-1} で、溶媒により振動数が若干小さくなる事がわかる。図に Pt-H stretching 振動数の外部電場による変化を、溶媒効果を取り入れた場合と入れない場合の両方を並べて与えた。図に示すように Pt-H stretching 振動数は、溶媒効果を取り入れた場合、負電場 $-0.4\text{V}/\text{\AA}$ から正電場 $+0.6\text{V}/\text{\AA}$ に向かい電場に従がい 1890 cm^{-1} から 2100 cm^{-1} 程度にまで増加し、明らかな電

場依存性が見られる。実験でも振動数と吸光度は電位により連続的に一様に変化しており[1]、緩やかな振動数増加傾向は実験結果によく対応する。溶媒効果を取り入れない場合は、外部電



場 -0.7V/ から +0.7 V/ の領域では振動数はほぼ一定で 2040-2070 cm⁻¹ であった。振動数の外部電場に依存した変化は何某かの溶媒からの効果が関与していると考えられる。

また、具体的な数値はここには与えないが、Pt-H の結合解離エネルギーは、溶媒効果を取り入れると外部電場が増すに従って減少するが、溶媒がない場合は、ばらつきがあるもののほぼ一定である。Pt-H ボンド長は溶媒中では外部電場が増すに従って短くなるが、溶媒がない場合は計算した外部電場の領域ではほぼ一定である。

溶媒の効果を調べるために、波動関数の Population 解析を行った。外部電場がゼロの場合、溶媒のあり/なしで Population に大きな差はない。Population 解析によれば、正の外部電場の場合には表面第一層はプラス電荷に、この電荷を相殺するように第3層目の Pt 原子がマイナス電荷になっている。外部電場が負の場合は、逆に表面第一層はマイナス電荷で、第3層目の Pt 原子がこの電荷を相殺するようにプラス電荷になっている。この様に、正電場の場合と負電場の場合では、誘起するクラスター内の分極が逆で、クラスター内の電荷分布が逆になっている。

溶媒効果を取り入れる事により、この様なクラスター内での外部電場による電荷移動が増進されて分極が著しくなる。電場効果 + 溶媒効果を取り入れた計算下では、Pt13-H クラスターでは次の様な事が起こっていると考えられる。負電場の場合、表面に電子が集まり非常に electron rich になり、その多くの電子が Pt-H ボンドに集まるため Pt-H 結合が強められる。その結果、結合エネルギーが大きく、振動数が小さくなると考えられる。正電場の場合には逆の分極で表面はプラス電荷を持ち、表面の電子数が少なくなる。そのため Pt-H ボンドは弱められ、結合エネルギーが小さく、振動数が大きくなると考えられる。しかしボンド長に関しては、電子数の推移から推測される動きとは逆の傾向が得られ、その原因はよく分からない。また、溶媒の働きに関して、さらなる解析が必要である。

[1] K. Kunimatsu, et al., *Chem. Phys. Let.* **401**, 451-54 (2005)

[2] ADF, release 2003.3,

E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973); G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Chem.* **21**, 3050 (1989)