

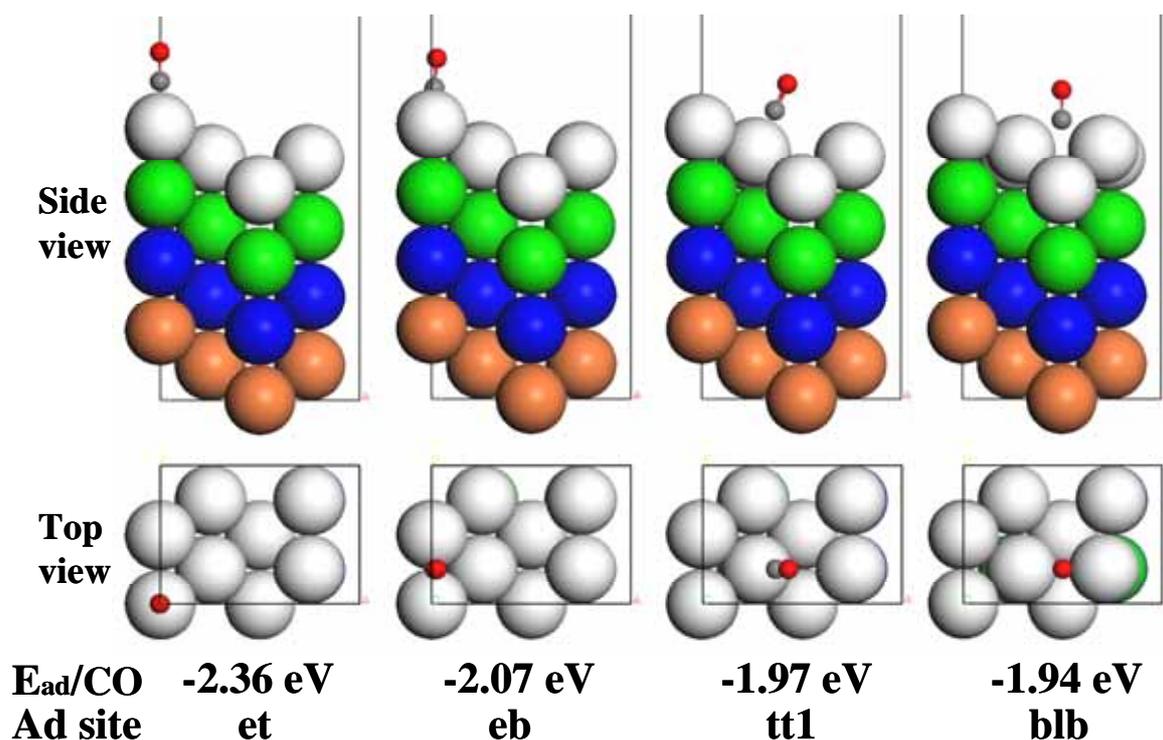
Pt(110)表面上の CO 吸着に関する DFT 計算

(産総研・計算科学*、アクセルリス**) 折田秀夫*、稲田安治**

1. 序 Pt 表面上の CO 吸着は CO 酸化反応や燃料電池触媒の被毒の観点で注目されている。様々な研究が実験及び計算から行われているが、安定な吸着サイトが実験と計算で一致しない問題点があった。今回は、再構成表面の安定性が CO 吸着により変化する Pt(110)表面を取り上げ、安定吸着構造と CO 伸縮振動数を DFT 計算と実験結果で比較した。

2. 計算方法 Pt 金属の結晶構造から切り出した 4 層の周期スラブ表面モデル (reconstructed missing row (2×2) and unreconstructed (2×1) unit cells)を用いて計算を行った。第3、4層の Pt 原子を固定して、DMol³ (Materials Studio 2.2, DNP basis set, All electron scalar relativistic, PBE functional)により、吸着構造、吸着エネルギー、CO 伸縮振動数を計算し、実験結果と比較・検討した。

3. 結果及び考察 吸着量を変えながら、様々な吸着初期構造から構造最適化を行った。再構成表面の 1/8 ML 吸着量の結果を吸着構造の一例として下の図に示した。吸着エネルギー、吸着構造、CO 伸縮振動数の詳細については他の吸着構造と一緒に表 1 にまとめた。最安定吸着サイトは、吸着量や再構成の有無によらず edge 上の atop (et)で、実験結果とよく一致している。吸着量が小さい場合、CO は(110)面にほぼ垂直に吸着しているが、吸着量が大きくなると約 20°チルトする。edge 上の bridge (eb)は atop より常に不安定である。再構成表面では missing row bottom の long bridge (blb)が(111) microfacet 上の hollow site より安定になっているが、非再構成表面では long bridge (lb)は local minimum にならない。表 1 から分るように、結合距離、チルト角及び CO 伸縮振動数も実験結果とよく対応している。



吸着CO非存在下では再構成表面が非再構成表面より(2×1) unit cell当たり0.17 eV安定であるが、再構成表面と非再構成表面の1/4 MLのCO吸着エネルギーを比較すると非再構成表面の方がCO当たり0.36 eV大きい。従って、COが吸着すると吸着エネルギーの差により非再構成表面の方が逆に0.19 eV安定になり、非再構成表面に変化する。吸着構造の詳細な比較については講演で報告する。

表1 Pt(110)表面上のCO吸着の計算結果及び実験との比較

Ad site	E _{ad} ^a / eV	d(Pt-C)/ Å (experiment) ^c	d(C-O)/ Å (experiment) ^c	tilt angle ^b / deg (experiment) ^c	ν(CO)/ cm ⁻¹ (experiment) ^c
Reconstructed missing row (2×2)					
<i>1/8 ML</i>					
et	-2.36	1.84 (1.9)	1.16 (1.3)	0.4 (0.0)	2055 (2058-2064)
eb	-2.07	2.00, 2.01	1.18	-4.2	1841(1855)
fcc1	-1.87	2.08, 2.12, 2.12	1.20	-23.2	
hcp1	-1.85	2.09, 2.09, 2.16	1.19	-25.0	
tt1	-1.97	1.83	1.16	-24.9	
tb1	-1.90	2.01, 2.01	1.18	-26.0	
fcc2		Not stable: move to tb1			
hcp2		Not stable: move to tt1			
blb	-1.94	2.03, 2.03	1.19	-0.1	
<i>1/4 ML</i>					
2 et	-2.19	1.84, 1.84	1.16, 1.16	-21.2, 19.6 (15/ 18)	2078, 2021 (2087)
2 eb	-2.06	2.02, 2.03, 2.03, 2.03	1.18, 1.18	-20.3, 21.0	1895, 1833
Unreconstructed (2×1)					
<i>1/4 ML</i>					
et	-2.55	1.83 (1.9)	1.16 (1.3)	0.5 (0.0)	2068
eb	-2.27	2.01, 2.01	1.18	-1.3	1862
lb		Not stable: move to st			
fcc1		Not stable: move to eb			
<i>1/2 ML</i>					
2 et	-2.27	1.84, 1.84 (1.9)	1.16, 1.16 (1.3)	-16.3, 18.9 (20/22/25)	2089, 2004 (2094)
2 eb	-2.09	2.02, 2.02, 2.03, 2.03	1.18, 1.18	-18.1, 19.4	1922. 1836 (1915)

^a Adsorption energy per CO molecule.

^b Tilt angle stands for the angle of the C-O axis from the (110) normal.

^c For experimental values in the literature, exact determination of coverage is difficult, and usually exposures are only available.