

Pt(111)面上の水素吸着の第一原理計算:電位依存性

(京大院工) ○山本雅博, (香港科学技術大学) Che Ting Chan

First-principles calculation of hydrogen adsorption on Pt(111): Potential Dependence

Masahiro Yamamoto (EHCC, Kyoto Univ.) Che Ting Chan (HKUST)

1. 目的

白金表面上への水素の吸着は、実験的にも理論的にもこれまで数多くの研究がなされてきた。本研究では、Pt 電極上での水素吸着の電位依存性を理論的に明らかにするために、Pt(111)面に吸着した(1×1)構造の水素の吸着エネルギーの電場依存性について第一原理計算を行った。また、Légaré によって示された表面下の水素の存在[1]についてもその可能性を検討した。

2. 方法

計算は、ウルトラソフト擬ポテンシャルコード VASP コードを一部改良して用いた。5層の白金(111)面をもつスラブモデルを用い、Pt(111)面上の水素吸着系は、報告されている(1×1)-H 構造[2]であるとした。電子の交換・相関ポテンシャルは、GGA-PW91 を用いた。帯電依存性は、スラブの真空領域に仮想的な帯電シートをおき、その静電ポテンシャルが自己無撞着計算により金属表面上の電子で完全遮蔽される現象より求めた。周期境界セル間の相互作用をなくするために、基本セル内で電気的中性は保たれている。

3. 結果

(1×1)-H 構造での水素吸着エネルギー（水素分子基準）は、fcc, hcp, atop, bridge サイトに対して -0.457, -0.409, -0.370, -0.369 eV / H となった。また、表面下の 8 面体サイト, 4 面体サイト (第2層の Pt 原子上, T_a2), 4 面体サイト (表面 Pt 原子の下, T_b1) では, +0.211, +0.101, +0.096 eV / H となり水素吸着に対して不安定であるが、fcc サイトと T_a1 サイト及び fcc サイトと T_b1 サイト両方に吸着する場合は, -0.120, -0.133 eV と吸着に対して安定となった。この結果は Légaré の結果と一致する[1]。

電場依存性に関しては、最も安定な吸着サイトである fcc サイトに

ついての計算をおこなった。以下の Fig にその計算結果を示す。水素の吸着エネルギー（水素分子基準, Fig 中の実線）は、Pt 表面電荷が正になるに従い小さくなり、約 $20 \mu\text{C cm}^{-2}$ で不安定になった。ただし、その原因は金属自身が帯電することによって由来するものであり、その寄与を差し引くと、Fig 中の破線に示すように Pt-H の相互作用はほぼ一定であることが明らかとなった。

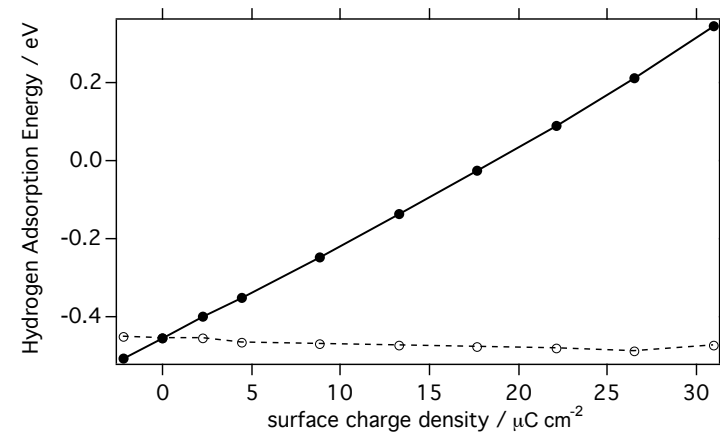


Fig. Dependence of hydrogen adsorption energy on the surface charge of Pt(111)-(1x1)-H(fcc) system.

他の吸着サイトに対する電場依存性については現在計算中であり、当日発表する予定である。

4. 参考文献

- [1] P. Légaré, Surf. Sci. 559 (2004) 169-178.
- [2] K. Mortensen et al. Surf. Sci. 211-212 (1989) 813-818.