

第一原理計算を用いた Pt(111)表面の単層氷構造の研究

○春山 潤^{1*}, 杉本 敏樹^{2,3}, 杉野 修¹

¹ 東京大学物性研究所, ² 分子科学研究所物質分子科学研究領域, ³ 科学技術振興機構さきがけ

First-principles study for monolayer ice structure on Pt(111) surface

○Jun Haruyama^{1*}, Toshiki Sugimoto^{2,3}, and Osamu Sugino¹

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ²Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, ³Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency

1. はじめに

金属表面は様々な電気化学反応の起こる舞台であり, 表面上の水分子の振る舞いを理解・予測することは, 蓄電池に代表される電気化学デバイスの性能向上の指針となり得る. これまでに電子線・X線・走査型トンネル顕微鏡(STM)等の実験手法によって, 固体表面における水分子の研究が盛んに行われてきた. 近年非線形感受率虚部の正/負符号が表面水分子の H-up/H-down 構造と相関を持つことを利用したヘテロダイン検出と周波発生分光法により, 金属表面上の吸着水や氷の配向構造が明らかにされた^{1,2)}. 我々は第一原理計算を用いて, この金属表面上の水の配向構造の振る舞いの理解を目指している. 今回の発表ではその着手点として, Pt(111)表面の単層氷の構造を推定し, これまでに報告されている実験結果との整合性の比較・検討を行う.

2. 構造モデル・計算方法

単層氷の構造として Pt(111)上に規則配列した $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ モデル(Fig.1 a), STM画像の解析により提案された5・7員環で構成される $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$ モデル(Fig.1 b)³⁾, さらに

第一原理計算から提案された6員環と少量のH₂O, OHを含む $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$ モデル(Fig.1 c)⁴⁾を基本構造とし, そこからH₂Oの配向などを变化させた複数の初期構造を第一原理計算で最適化し, それぞれの吸着エネルギーを比較してPt(111)/単層氷の最安定構造を求めた.

3. 結果

吸着エネルギーは $\sqrt{3}$, $\sqrt{39}$ 5・7員環, $\sqrt{39}$ 6員環モデルでそれぞれ486, 556, 511 meV/H₂Oと求められた. 発表ではこの計算科学的に最安定と予想された $\sqrt{39}$ 5・7員環構造の吸着エネルギー, 振動スペクトル, 仕事関数, 水分子の配向等に関して実験^{1,2)}と比較して詳細に議論する.

文 献

- 1) T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Nature Phys.* **12**, 1063 (2016);
- 2) T. Sugimoto and Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 16453 (2020).
- 3) S. Nie, P. J. Feibelman, N. C. Bartelt, and K. Thumer, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 026102, (2010).
- 4) S. Meng, E. G. Wang, and S. Gao, *Phys. Rev. B* **69**, 195404 (2004).

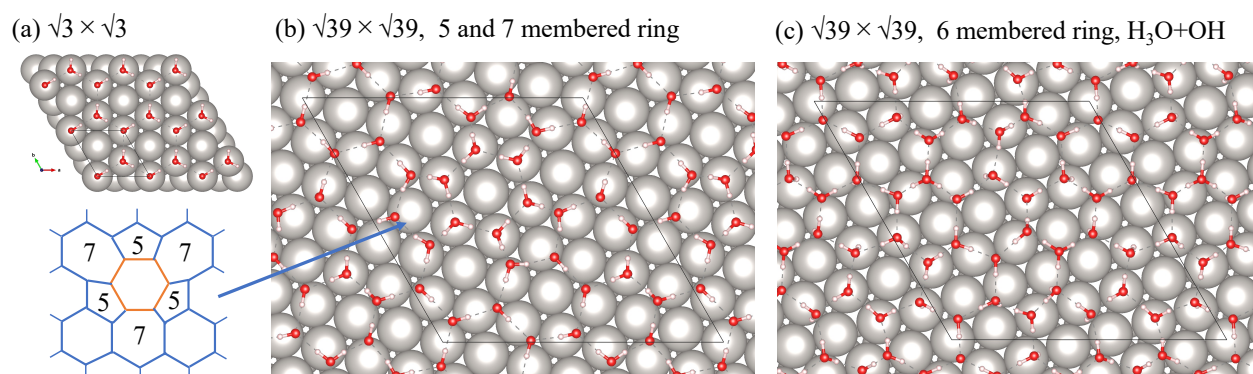


Fig. 1. Pt(111)表面の単層氷構造モデル

*E-mail: haruyama@issp.u-tokyo.ac.jp