

論文の内容の要旨

論文題目：

Theoretical Studies on the Adsorption and Charge Transfer at Electrode Surfaces

(電極表面における吸着構造と電子移動に関する理論的研究)

氏名：大脇 創

<目的>

電極表面と電解質溶液の界面における現象は、最近では走査型トンネル顕微鏡 (STM) や低速電子線回折 (LEED) といった手法によって、原子・分子レベルでのアプローチができるようになりつつある。また、近年の電気化学は電極表面の構造・機能設計を原子・分子レベルで精密に行なう段階に到っており、今後電気化学はよりミクロスコピックな方向へ大いに発展していくと考えられる。しかし、そうした方向の研究に不可欠な情報、例えば吸着子の振動状態、電極表面と吸着子の相互作用、電子移動過程等、より微視的な情報を実験的に得る事は未だ困難が多いのが現状であり、電気化学に対する原子・分子レベルでの理解には理論計算が不可欠である。

そこで我々は、電極表面上の吸着構造や電子状態を第一原理計算で決定し、それらのデータに基づいた理論的アプローチによって電子移動過程や相互作用エネルギー等に関するより詳しい解析を行ない、電気化学に対する分子レベルでの理解を目指した。

<方法>

本研究では、各電極表面を有限サイズのクラスターでモデル化し、そのクラスターと吸着子との相互作用系における電子状態を密度汎関数法 (DFT; B3LYP レベル) を用いて計算した。基底関数に関しては、金属電極モデルでは LanL2DZ, 炭化水素系電極モデルでは 6-31G を用いた。軌道相互作用の観点から相互作用を解析するために、Natural Bond Orbital (NBO) 解析を行った。電場の効果は、ハミルトニアンに一電子演算子を導入する事で考慮した。電場の方向は電子が受ける力の方向とし、表面から吸着

子の方向を正 ($EF > 0$: カソード) とした。また、電場の強さは 0.01 a.u. ($5.14 \times 10^9 \text{ V/m}$) とした。

<結果と考察>

1. Pt(111)及び(100)電極表面における H_2O 及び $(\text{H}_2\text{O})_2$ の吸着構造

電極表面構造とその表面近傍における電解質溶液の構造との相関は、電気化学の研究の中で基礎的かつ重要な問題である。本研究では、そのうちの一つである Pt(111)及び(100)電極表面と H_2O 及び $(\text{H}_2\text{O})_2$ との相互作用について検討した。

まず、 H_2O 分子 - Pt 表面における相互作用を一点計算で検討した結果、最大の相互作用エネルギーを示す吸着構造は、電場の方向や有無に関係なく水分子平面が表面に対して水平かつ Top サイト吸着した場合であることがわかった。これは、水平-Top サイト吸着構造では、水分子上にある2つの lone pair のうち、よりエネルギーレベルが高い方 (LP2) が Pt の $6s$ 軌道と強く相互作用していることに起因することが NBO 解析で解った (図1)。

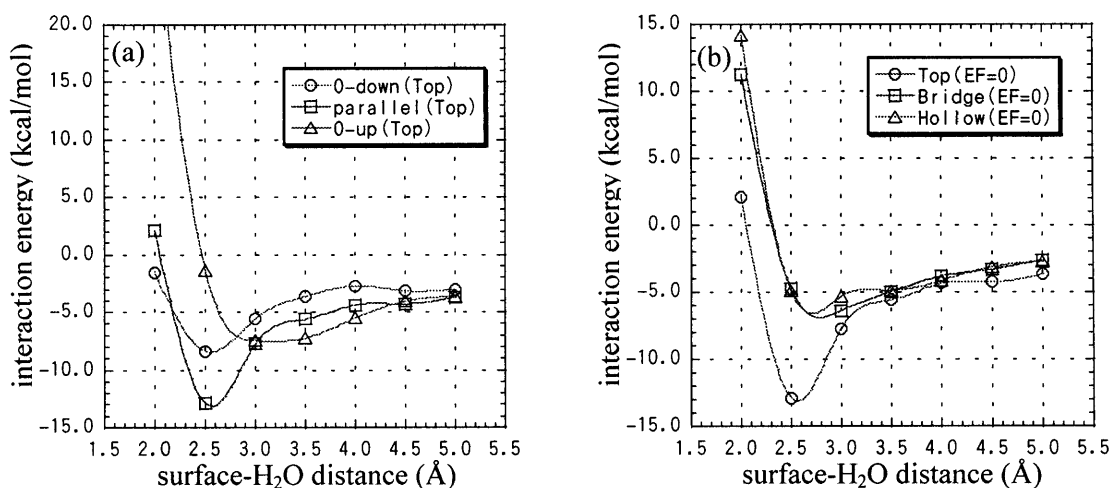


図1. 水分子と Pt 表面モデルクラスターとの相互作用ポテンシャル：(a) 各配向での相互作用ポテンシャル ($EF=0$)；(b) 各吸着サイトにおける相互作用ポテンシャル (parallel 配向, $EF=0$)。

更に、水分子の吸着構造を構造最適化計算で求めた結果、 $EF < 0$ と $EF=0$ の場合では、LP2 が表面との相互作用において支配的であるのに対し、 $EF > 0$ の場合では、水分子の双極子モーメントと電場との静電的相互作用が LP2 と表面との相互作用を凌駕していることがわかった (図3)。また、それぞれの構造での振動状態を GF 行列法で解析したところ、水分子は吸着によって O-H 結合の振動定数は減少し、

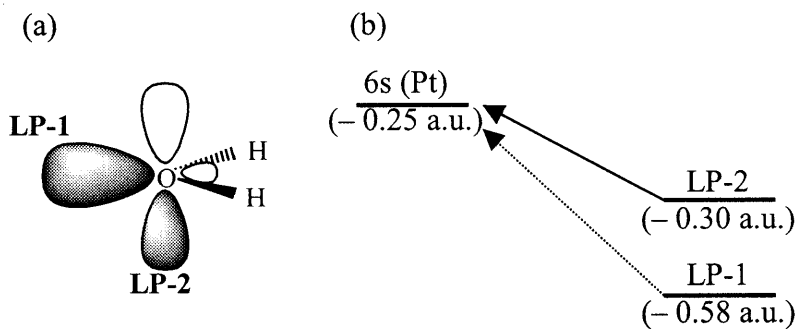


図2. NBO 解析による水分子と Pt 表面モデルクラスターとの相互作用：(a) 水分子の lone pair；(b) 水分子の lone pair と Pt 表面 $6s$ 軌道との相互作用ダイアグラム。

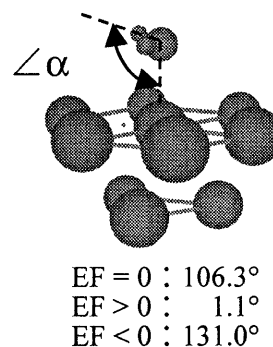


図3. 水分子の吸着配向： α は水分子平面と表面との角度。

表1. Pt表面モデルクラスターに吸着した水分子の振動状態およびその電場の影響.

	force constants		symmetric stretch of O-H (cm ⁻¹)	bending of H-O-H (cm ⁻¹)	antisymmetric stretch of O-H (cm ⁻¹)
	O-H	H-O-H			
isolated	426.4	3.48×10 ⁻¹⁹	3877.9	1645.8	3937.2
EF=0	385.5	3.53×10 ⁻¹⁹	3685.0	1646.6	3746.3
EF>0	389.7	4.21×10 ⁻¹⁹	3713.9	1792.1	3757.7
EF<0	351.7	3.48×10 ⁻¹⁹	3518.1	1636.1	3579.9

表2. Pt表面モデルクラスターに吸着した水分子ダイマー (図4) における各構造パラメータ.

	distances (Å)			angles (degree)		
	O1-Pt1	O2-Pt2	O2-H	∠α	∠β	∠O1-H-O2
structure	3.35	2.37	1.99	108.1	63.0	146.1
gas phase	—	—	1.89	—	—	173.9

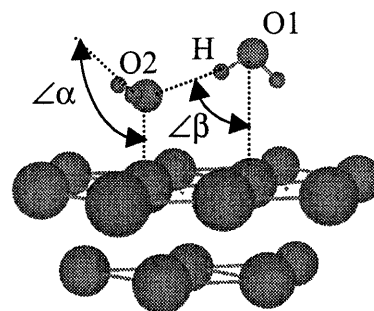


図4. Ptクラスターに吸着した水分子ダイマーの最適化構造.

また H-O-H 角の振動定数は電場の影響を受けて変化した水分子の構造を反映することが解った (表1)。

(H₂O)₂ の吸着に関しては、ダイマー中の水素結合が気相中の構造と比較して弱くなる傾向が見出された (図4)。これは Pt 表面の相互作用を通じて水分子 (2) が正に帯電し、それによってダイマー内の静電反発が強くなったためであることが解った。

2. Pt(111)及び Ag(111)電極表面近傍におけるプロトン移動過程

電極表面近傍におけるプロトン移動過程は最も基本的でかつ重要な電気化学反応の一つである。その機構については幾つものモデルが提案されているが、最近では、Schmickler らによって “shuttle water モデル” が提唱されている。これは、H₃O⁺に溶媒和した水分子 (shuttle water) の配向変化が一連の過程の律速段階である、とするモデルであり (図5)、Schmickler らはモンテカルロ法による水分子群の電極表面近傍での熱運動を解析した結果に基づいてこの機構を提案した。本研究では、この過程の各段階でのエネルギー変化を DFT で計算し、この “shuttle water モデル” を検証した。

本研究では、図5に示すようなモデルを用い、H1-O2 及び H2-表面間距離を変化させて EF=0 と EF>0 のそれぞれの場合についてのポテンシャル曲面を求めた。

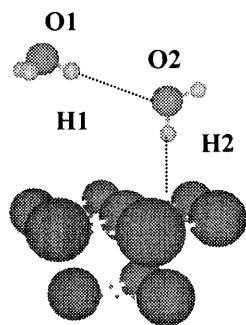


図5. H⁺(H₂O)₂/Pt(111)表面系のプロトン移動モデル

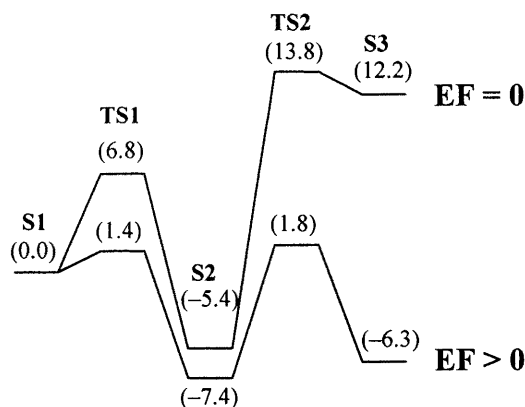


図6. H₂O-H₂O-Pt(111)間におけるプロトン移動のエネルギーダイアグラム: 括弧内の数値は S1 を基準にした相対エネルギー値 (kcal/mol).

エネルギーダイヤグラムを図6に示す。ここで **S1** は $[\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Pt}$ 表面], **S2** は $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{Pt}$ 表面], **S3** は $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+-\text{Pt}$ 表面], **TS1** と **TS2** はそれぞれ **S1-S2**, **S2-S3** 間の遷移状態とする。図5によると、電場は一連のプロトン移動を効果的に促進していることがわかる。このプロトン移動過程は二段階反応であることもこの結果は示しているが、実際には周辺溶媒分子の熱運動によってこの反応系のエネルギー緩和は小さいので、プロトンは **S2** に捕捉されることなく、**S1** から直接 **TS2** のエネルギー障壁 (1.8 kcal/mol) を越えて **S3** に到ると考えられる。ところで、用いたモデル中での“shuttle water”が H-down 配向から図4に示す配向へ変化する際のエネルギー変化量は 4.8 kcal/mol であり、このことから一連のプロトン移動過程の律速段階は、“shuttle water”の配向変化過程であると考えられる (Ag 電極表面の場合も同様)。

3. 炭化水素系電極- H^+ 間における電子移動

ホウ素をドーパしたダイヤモンドは、その高電気伝導性や広い電位窓、低残余電流という特徴から、優れた電極として注目されているが、基本的特性の発現機構に関する理論的追求の余地は残されているといえる。本研究では、まずダイヤモンド表面 (DS) とグラファイト表面 (GS) をクラスターでモデル化し (図7)、表面-吸着子 (H^+) 相互作用系の電子状態と電場の影響を、DFT で決定した。更に表面- H^+ 間における電子移動過程についてより詳細に検討するために、Anderson-Newns Hamiltonian (ANH) 解析を行なった。この ANH は、調和振動子近似で表わされた溶媒分子の熱運動によって起きる吸着子-表面間電子移動を扱うモデルハミルトニアンであり、吸着子の電子状態密度 (DOS) に基づいて、吸着子上の電子数 $\langle n \rangle$ を溶媒熱運動座標 Q の関数として求めることが出来る ($Q-\langle n \rangle$ 曲線)。尚、この解析に必要な吸着子-表面間のカップリング定数は、NBO 解析で求めた重なり積分を用い、Wolfsberg-Helmholz 近似に基づいて計算した。

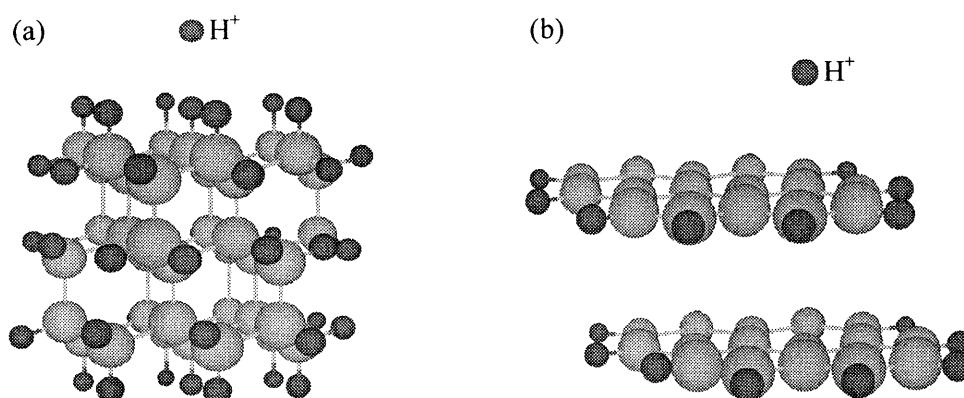


図7. 炭化水素系電極のクラスターモデル：(a) ダイヤモンド電極；(b) グラファイト電極。

DOS については、主に GS の場合は表面の π_{C-C} 軌道との相互作用、DS の場合は表面の σ_{C-H} 軌道との相互作用にそれぞれ起因するピークが現れている。その電場によるシフトの幅は $\text{DS} < \text{GS}$ であった (図8)。電場による $Q-\langle n \rangle$ 曲線の臨界点シフトの幅は、DOS のシフト傾向を反映して、 $\text{DS} < \text{GS}$ であった (図9)。すなわち DS の場合では、それだけ電子移動を起こすまでに高いバイアスを印可する必要があることに対応する。このシフト幅は、軌道相互作用理論に基づく考察によると、 H^+ -表面間相互作用の最安定点での両者の重なり積分が GS と比較して小さいことに起因していることが解った。本研究では、ダイヤモンド電極の広い電位窓 (高過電圧) と吸着子-DS 間の弱い相互作用との関連を解明した。

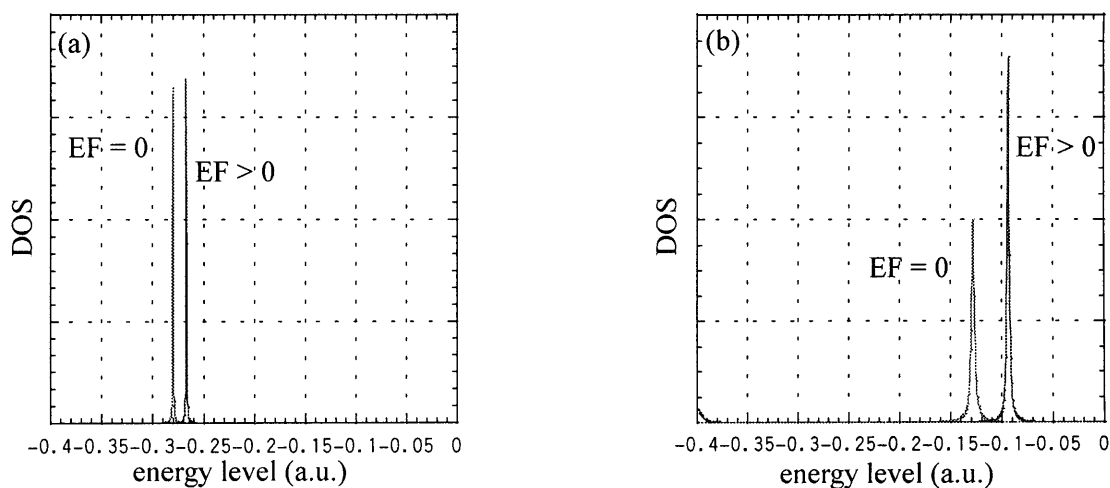


図 8. プロトン DOS の電場依存性：(a) ダイヤモンド電極モデル；(b) グラファイト電極モデル。

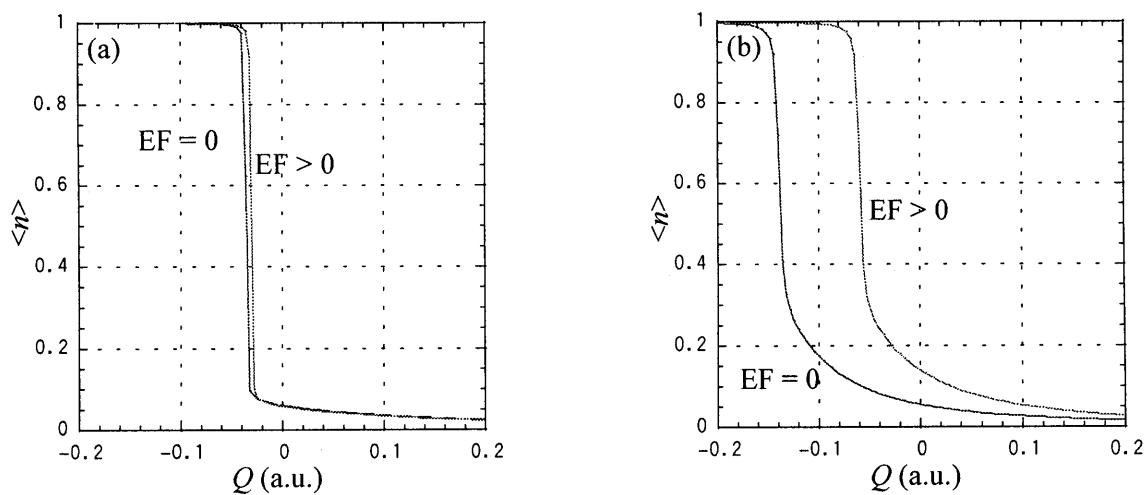


図 9. Q - $\langle n \rangle$ 曲線の電場依存性：(a) ダイヤモンド電極モデル；(b) グラファイト電極モデル。

4. Pd 超薄膜被覆 Au 電極の電子構造

近年、原子 1 個分の厚さの Pd 超薄膜 (monolayer) に被覆された Au 電極 (Pd-Au 電極) の生成が Uosaki らによって報告された。この monolayer 中の Pd-Pd 原子間距離は、下地 Au と同じ 2.88 Å (通常は 2.75 Å) をとる。また、この究極的な薄さによって Pd の電子構造は、下地 Au の強い影響を受けることも考えられ、この Pd-Au 電極は新しい機能性電極としての期待が持たれている。本研究では、図 10 に示すようなモデルクラスターを用いて、単結晶の場合と Au 上超薄膜の場合の Pd 表面における電子構造上の違いを検討し、また、2つのモデル表面と CO 分子の相互作用エネルギーも比較することで、この Pd-Au 電極の機能性について考察した。

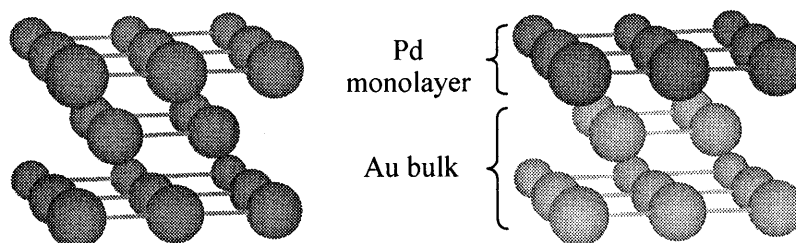


図 10. クラスターモデル：(a) Pd 単結晶電極モデル (Pd-Pd = 2.75 Å)；(b) Pd 超薄膜被覆 Au 電極 (Au-Au = 2.88 Å, Pd-Pd = 2.88 Å (real model), 2.75 Å (imaginary model))。

DFT 計算によると、Pd 単結晶モデルと比較して、Pd-Au モデルの monolayer 部分の電子数は、(111) 及び(100)表面の場合にそれぞれ減少、増加の傾向を示した。更に各モデルの softness は、表面の原子間距離の影響を大きく受けることが解った。

各モデルの表面における原子軌道エネルギー準位を図 1 1 に示した。それによると、Pd 5s 軌道は monolayer にすることで大きく正の方向にシフトしている。ところで NBO 解析によると、Pd と CO との相互作用は、C の LP から Pd の 5s 軌道へのドナー・アクセプター相互作用が支配的であるので、Pd monolayer の 5s 軌道のエネルギー準位シフトは Pd 表面と CO の相互作用を弱めることが予想された(図 1 2)。そこで、各モデル表面と CO の相互作用ポテンシャルを求めた結果、monolayer による CO との相互作用の減少が確認でき、Pd-Au 電極の特性として、耐 CO 被毒性の向上が予測された(図 1 3)。

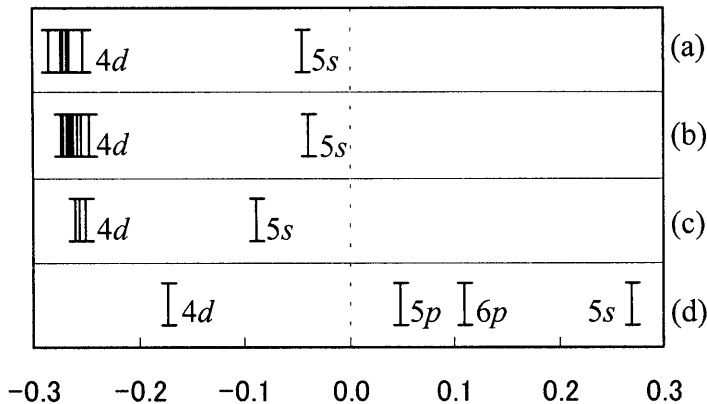


図 1 1. 各モデルの表面における原子軌道エネルギー準位；
(a) Pd-Au (imaginary)電極モデル；(b) Pd-Au (real)電極モデル；
(c) Pd 電極モデル；(d) Pd 原子。

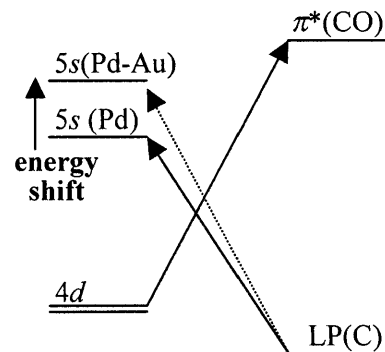


図 1 2. CO 分子と各表面モデルとの軌道相互作用ダイアグラム。

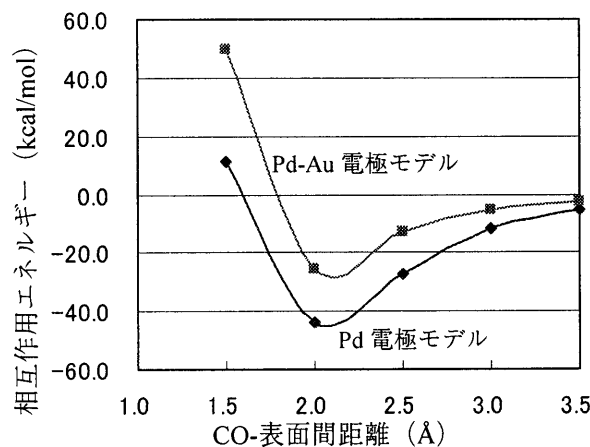


図 1 3. CO 分子と各表面モデルとの軌道相互作用ポテンシャル。

<総括>

本研究では、幾つかの電極表面近傍における電気化学現象や電極表面の特性を分子論的立場から検討するために、表面クラスターモデルと一電子演算子近似を用いて電極表面をモデル化し、各系の電子状態を、DFT を用いて計算した。反応種 - 表面間の相互作用や表面物性を微視的に解析できるという、クラスターモデルの利点を生かし、これまで「化学的直感」で説明されてきた諸現象に対して、より詳細な考察を与えることが出来た。このような手法の研究は、電極表面の構造や機能設計を原子・分子レベルで精密に行なう段階に入りつつある近年の電気化学に有用な見地を与え得ると考えられる。