

鉄表面における OH 吸着構造の第一原理計算

A study of OH adsorption structures on iron surfaces by first-principles calculations

富山大情セ¹, 富山大理工² ○布村 紀男¹, 砂田 聡²ITC Univ. Toyama¹, Graduate School of S.E.R. Univ. Toyama², °Norio Nunomura¹, Satoshi Sunada²

E-mail: nori2@itc.u-toyama.ac.jp

はじめに: 鉄表面の水溶液腐食の初期過程では, 表面と水分子, 酸素の間での相互作用の理解が重要である. 我々は, これまで鉄表面上の解離吸着した酸素原子, 水分子の電子状態に焦点を当てて調べてきた. 今回は鉄表面に OH が吸着した状況下の安定構造を調べるため, 第一原理計算シミュレーションによる理論研究を行った.

計算方法: 表面モデルは[2×2]の表面単位格子を用いた. 真空層 2nm を含むスーパーセルの周期スラブで取り扱った. 鉄原子層は 11 層を使用した. OH は, スーパーセル内の真空層部に酸素原子を下に, 鉄表面に対して垂直にし, 表面から高さ 0.3nm の位置を初期配置とした. 計算には, 擬ポテンシャル法による計算ソフトウェア SIESTA を用いた. Troullier-Martins 型ノルム保存擬ポテンシャル, PBE 型の密度勾配補正を含む交換・相関汎関数を使用した. 波動関数には数値基底 (DZP)を用い, k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法 (7×7×1)で行った. カットオフエネルギーは 350Ry, 構造最適化の収束条件として各原子に働く力を 0.04eV/Å 以下に設定して計算を実行した.

結果: 図-1(a)に各吸着位置での結合エネルギー E_b の被覆率依存性を示す. 鉄表面(100)への OH 吸着は強固であることが明らかである. これは酸素原子の孤立電子対と鉄原子の 3d 軌道の相互作用に起因すると考えられる. 被覆率 $\Theta=0.25\text{ML}$ の場合, bridge > hollow > top である. 最安定位置の bridge サイトでは, O-H 基の結合は表面法線から 69° 傾く構造が得られた. 被覆率の増加に伴い, 結合エネルギーは全て減少傾向にある. しかし, 0.5ML 以上になると bridge と hollow は同様な値を示す. 図-1(b)は表面から OH の酸素原子までの高さ Z_0 の被覆率依存性である. top > bridge > hollow の順に距離は短く, その傾向は被覆率が増えても同じであるが, 変化量は 0.5ML 以上では top, bridge は飽和傾向にあるが, hollow では相違が見られた.

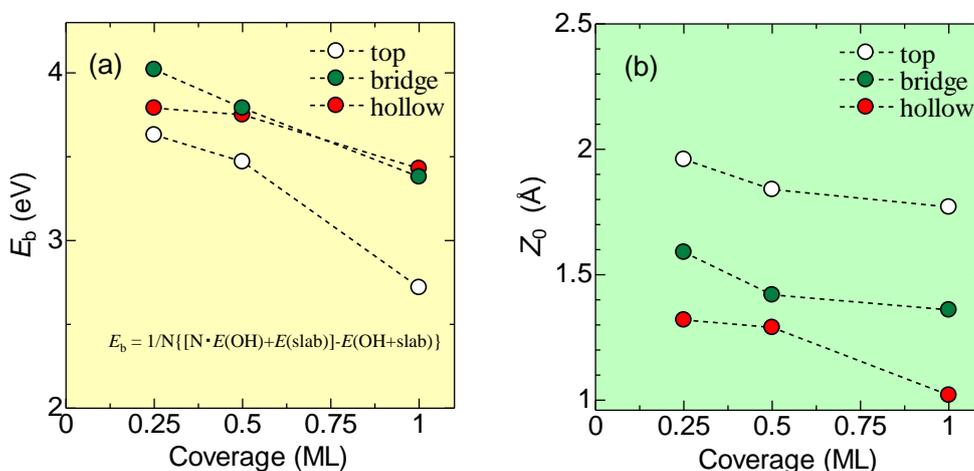


図-1 鉄表面(100)における OH 吸着子の(a)結合エネルギー, (b)表面からの高さ, の被覆率依存性