

## 密度汎関数理論及びモンテカルロ法を用いた Ag(110)表面上の AgO 一次元鎖の構造に関する研究

(京大理<sup>\*</sup>, 東大新領域<sup>\*\*</sup>, 分子研<sup>\*\*\*</sup>) 中井郁代<sup>\*</sup>, 高木紀明<sup>\*\*</sup>, 岡崎 進<sup>\*\*\*</sup>, 松本吉泰<sup>\*,\*\*\*</sup>

【序】Ag(110)表面上に酸素を解離吸着させると、表面再構成が起こり、AgO 一次元鎖が形成される。整然と配列した酸化物の一次元鎖が表面上に形成される例は珍しく、一次元構造の反応性という観点から多くの研究が行われてきた。CO 分子を導入すると、反応により、O 原子が取り除かれる。STM 観察により、この反応は鎖の末端あるいは熱揺らぎによって生じた断裂部から進行することが、明らかになった[1,2]。しかし、末端部や断裂部が高い活性を示す起源は明らかではない。そこで、AgO 一次元鎖の構造を明らかにすることを目的とし、STM の結果と比較しながら、密度汎関数理論(DFT)とモンテカルロ法を用いた研究を行った。

鎖の末端部に、Ag と O のいずれの原子が露出しているかは、末端部の反応性を支配する。しかし、これまでの研究では、そのいずれであるかは明らかになっていない。AgO 鎖に対し、負のサンプル電位で STM 観察を行うと、鎖の末端部が非常に明るく観測される。そこで、DFT を用いて鎖の幾何的、電子的構造を計算し、特に末端部に注目して AgO 鎖の構造を明らかにした。また、表面の温度を上昇させると、20-50 K 程度の狭い温度領域を境に、直線的な AgO 鎖が整然と並んだ状態から、断片化した短い鎖が活発に運動する状態へと変化するのが観測されている。この振舞いがどのような吸着種間相互作用に支配されるのかについても調べた。

【方法】DFT 計算のコードとしては、CASTEP および DMol<sup>3</sup>を用いた。また、モンテカルロシミュレーションにはメトロポリス法を用いた。

鎖末端部の構造の解明においては、Ag 原子を 4 個含み、それぞれ Ag, O で終端された鎖を十分に間隔を開けて周期的に配置し、構造最適化を行った上で、電子密度の分布を計算した。これを STM 像と比較した。

次に、AgO を単位として AgO 鎖の熱揺らぎと吸着種間相互作用の関係を考察した。様々な配置での AgO ユニット間の相互作用を DFT によって求め、得られた相互作用をもとに、メトロポリス法を用いて AgO ユニットのホッピングのシミュレーションを行った。 $n$  列ごとに AgO 鎖が配置された構造を $(n \times 1)$ と表現するが、 $(n \times 1)$ で直線状の鎖が配列した状態を始状態とし、相互作用ポテンシャルのもとで AgO ユニットの運動させた。表面温度と  $n$  を様々に変化させ、AgO 鎖の配置を調べた。シミュレーションに用いた格子の大きさは、Ag 基板原子数にして、鎖と平行な方向に 200 原子、垂直な方向に 30 原子である。垂直方向にのみ周期境界条件を用いた。

【結果と考察】図 1 に、末端が O の場合と Ag の場合について、DFT で得られた構造と電子状態を基に得られた STM 像のシミュレーション結果を示す。O で終端されている場合にのみ、末端部で中央部よりも電子密度が高くなっている。これは STM 観察において鎖の末端部が中央部よりも明るく観察されたことに対応しており、鎖の末端には O 原子が露出していると考えられる。全エネルギーの比較においても、O で終端された鎖の方が安定であることが示唆された。O 原子が末端に露出していることで、鎖中にある O 原子に比べて CO 分子が O 原子のより近くに吸着し、反応に至ると考えられる。

AgO ユニット間の相互作用をさまざまな配置に対して計算したところ、鎖に平行な方向には隣

接したユニット間で引力的であったが、鎖に垂直な方向では常に反発的であった。この反発相互作用が 0.01 eV 以上となるのは 3 原子列離れたところまでであった。そこで、3 原子列までの反発相互作用を考えた。(10×1)を始状態としてシミュレーションを行ったときに生じた AgO 断片の数の温度依存性を図 2 に示す。700 K 付近で AgO 断片の数が急に増加し、揺らぎが活発になっている。この傾向は実験結果を再現するものであり、鎖に平行な方向の引力相互作用と垂直な方向の反発相互作用によって整然と並んだ鎖状構造が低温で形成され、熱によるホッピングの活性化でそれが壊れることを示している。しかし、実験ではこの変化が起こる温度は 250 K 付近であり、今回のシミュレーションではかなり高くなっている。これは、鎖に平行な方向の引力相互作用を大きく見積もりすぎているためであると考えられる。

実験では、(10×1)程度の低密度の状態でも等間隔に並んだ AgO 鎖が観測され、熱揺らぎが起こる場合でも、揺らぎの中心は列間の間隔を維持している。しかし、図 3 の(a)に示したように、鎖に垂直な方向の反発相互作用を 3 原子列目までしか考慮しない場合には、短くなった AgO 断片の位置は、 $n$  列おきの等間隔の位置を全く維持しておらず、実験結果に反する。そこで、計算から得られた 3 列目までの相互作用を 10 列目まで外挿し、0.01 eV 以下の小さい値ながらも考慮に入れた。すると、図 3(b)に示したように、(6×1)程度の低密度でも、AgO 断片は等間隔に近い配置を示すようになり、実験で得られた結果に近づいた。(c)に、相互作用を 3 列目および 10 列目まで考慮に入れた場合の AgO 断片あたりの平均の AgO ユニット数を示すが、10 列目までの相互作用を考慮することで、鎖の秩序性が顕著に向上している。以上の結果より、AgO 鎖の形成には、10 列程度の遠距離にまで及ぶ相互作用が、たとえ小さくとも重要であることが示された。これは、O の吸着による基板表面の歪みを介して伝えられると考えられる。

[1] O. Nakagoe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 220165 (2003). [2] O. Nakagoe *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536 (2005).

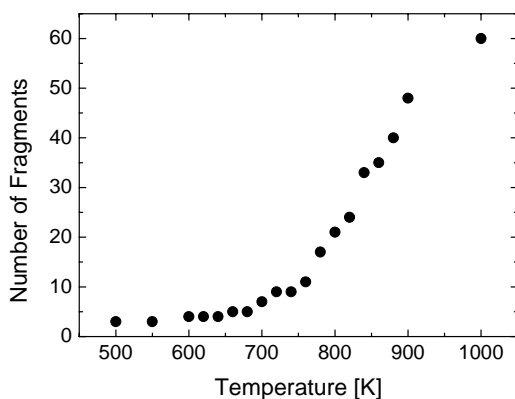


図 2: (10×1)構造を始状態として生じた AgO 断片の数の温度依存性

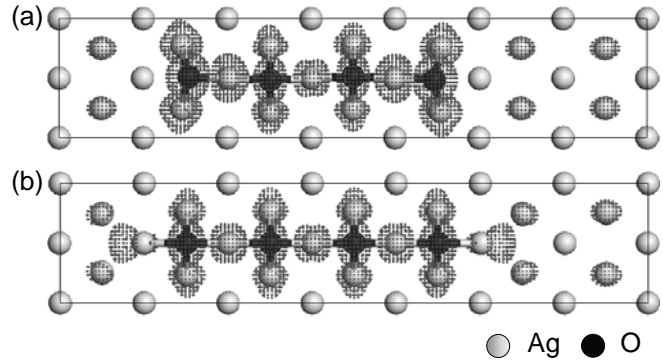


図 1: DFT による AgO 鎖の STM 像のシミュレーション (a) O 終端 (b) Ag 終端 ( $V_{\text{sample}} = -1.8$  V,  $0.02$  electrons/ $\text{\AA}^3$  の等電子密度面を表示)

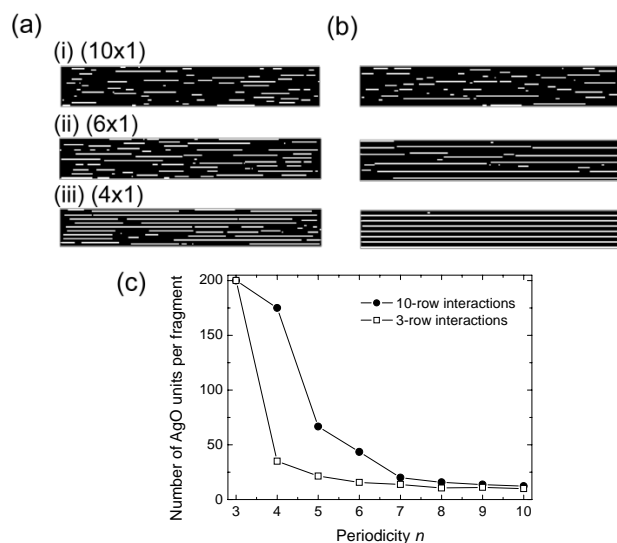


図 3: 鎖に垂直な方向の相互作用を 3 列目(a)あるいは 10 列目(b)まで考慮した場合の構造と、AgO 断片あたりに含まれる平均の AgO ユニット数 (c) (a 及び b において、白い点が AgO の存在する点)