

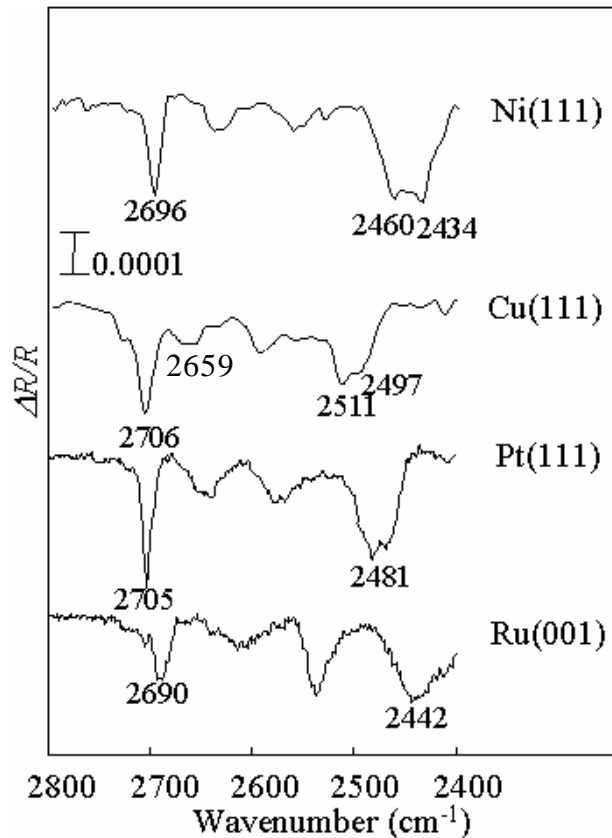
Cu(111)表面上における水クラスターの DFT 計算および赤外分光

(慶大理工) 中村将志, 伊藤正時

【序】金属表面上における水分子の構造に関する研究は盛んに行われている。水モノマーについては様々な表面上での吸着サイトや配向などが DFT 計算、赤外分光および走査トンネル顕微鏡などで詳細に議論されている。一方、ダイマー以上の水クラスターに関しては安定な構造や配向などについて明らかにされていないことが数多い。これまでに赤外分光により Ni(111)、Pt(111)および Ru(001)表面上で環状ヘキサマーに帰属できるバンドを観測した。また Cu(111)、Ag(111)および Pd(111)表面上では、走査トンネル顕微鏡により環状ヘキサマーが報告されている。本研究では、赤外分光や走査トンネル顕微鏡によって明らかとなった Cu(111)表面上の環状ヘキサマーについて DFT 計算による振動解析から吸着構造や詳細な帰属について議論する。

【実験および計算方法】Cu(111)表面は Ar スパッタリング、800K アニールにより清浄表面を作成した。試料はヘリウム冷凍機により 20K に冷却し重水分子を吸着させた。計算には Gaussian98 プログラムを用い密度汎関数法 B3LYP/6-31G**によって構造最適化および振動数計算を行った。表面のモデルとして 6 個のリチウム原子を原子間距離を 2.556 Å に固定したクラスター上に水分子を吸着したモデルを用いた。

【結果および考察】図 1 に 20K に冷却した Cu(111)表面および、これまでに我々のグループが報告してきた Ni(111)、Pt(111)および Ru(001)表面における水クラスターの赤外スペクトルを示す。それぞれのスペクトルにおける重水分子の被覆率は約 $\theta_{D_2O} = 0.35$ である。Cu(111)表面上でも他の金属と同様に 4 本のバンドが観測されている。2706 および 2500cm^{-1} 付近のブロードなバンドについては、気相中における水クラスターや下地の対称性を考慮することにより、環状ヘキサマーの Free OD および Bonded OD 伸縮振動と帰属することができる。多くの最密充填表面上において環状ヘキサマーが安定である。またいづれの表面においてもバンドの形状がにていることからヘキサマーの構造も似ているものと考えられる。



最密充填表面上における水クラスターの IRAS

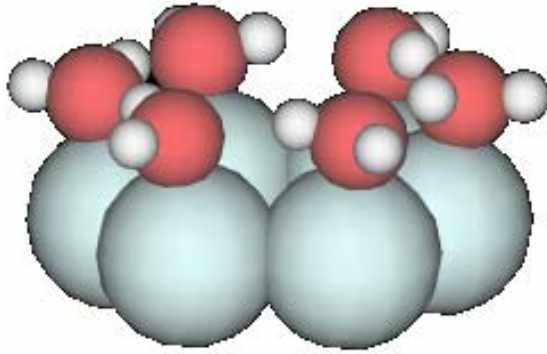
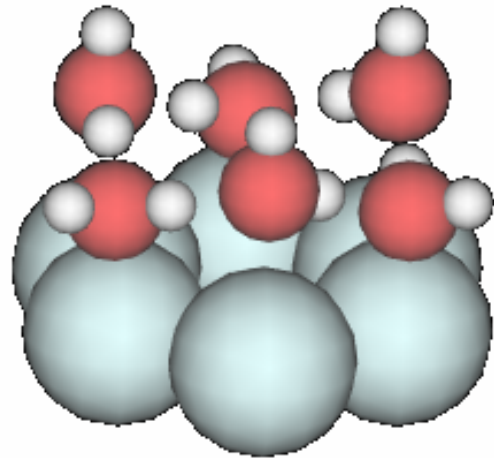


図 2 (1) 平面型構造構造



(2) いす形構造

DFT 計算では図 2 に示すように 2 種類の環状ヘキサマーの最適化構造を求めた。(1) 6 つの水分子が直接表面に吸着しすべて等価な平面型 (2) 表面に吸着した 3 つの水分子とそれらに 3 つの水分子が水素結合したいす形配座。両モデルの最適化構造に対し振動数計算を行い、赤外分光の結果に合わせるため変換因子 1.365 で換算した OD 伸縮振動数をまとめると表 1 のような結果となる。いす形配座では 2358cm^{-1} の水素結合した OD 伸縮振動が実測値と大きく離れている。一方平面形では FreeOD が 46cm^{-1} 違うもののいす形と比べよく一致している。多くの金属表面上ではバイレイヤー構造と呼ばれる図 2(2)に示したような構造が水素結合により二次元的に広がった構造を形成しやすいことが報告されているが、ヘキサマーの構造としては、いす形ではなく、それぞれの水分子が表面と平行に近い配向をとる平面型であることが明らかである。金属表面に吸着した水モノマーの構造も酸素ローンペアで吸着し分子面が表面と平行に近い配向が最も安定であることが知られており、ヘキサマーにおいても同様な水分子の酸素ローンペアで吸着している。

帰属	IRAS	平面形	いす形
Free OD	2706	2660	2772
	2659		2675
Bonded OD	2511	2528	2557
	2497		2515

表 1 OD 伸縮振動数の比較(cm^{-1})