

# Ir 単結晶表面上の NO と CO 吸着に関する DFT 計算

(産総研・計算科学) 折田秀夫

1. 序 Ir 表面上の NO 及び CO 吸着は NO の選択的除去反応の観点で注目されている。様々な研究が実験及び計算から行われているが、低指数面の(111)や(100)に関するものが殆どである。今回は、(111)や(100)の低指数面だけでなく、ステップ ((311), (211), (331), (511) 面)やキンク ((410), (531)面)を持つ高指数面や再構成表面 (missing row (1x2) (110)面)についても NO と CO 吸着に関して DFT 計算により検討し、安定吸着構造、NO 又は CO 伸縮振動数を実験結果と比較した。

2. 計算方法 Ir 金属の結晶構造から切り出した 4 層の周期スラブ表面モデルを用いて計算を行った。第 3、4 層の Ir 原子を固定して、DMol<sup>3</sup> (Materials Studio 3.2, DNP basis set, DSPPs (Density Functional Semicore Pseudopotentials), PBE functional)により、吸着構造、吸着エネルギー、NO 及び CO 伸縮振動数を計算し、実験結果と比較・検討した。

3. 結果及び考察 代表的な計算結果を表 1 と 2 に示した。NO の最安定吸着サイトは、表面や吸着量に依存し、atop 型又は bridge 型であった。atop 型と bridge 型のエネルギー差も、表面や吸着量に依存し、わずかに約 0.01 eV だけの場合もあり、吸着サイトの判別には、振動計算をする事が有効である事が分った。計算で求めた吸着エネルギーや振動数は、現在の DFT 法では overestimate するが、今回の計算結果は補正を行っていない。

一方、CO では常に atop 型吸着が最安定だった。特に(111)表面では、atop 型吸着が他の吸着構造に比べて、約 0.6 eV も安定であり、NO と比較しても約 0.4 eV 大きい。NO と CO の両方で、atop 型では、常に Fermi energy の絶対値が他の吸着構造に比べて、小さくなっており、Ir 金属からの back donation は余り大きくない事が分る。NO や CO の local DOS を比較する事により、吸着サイトの違いが明確になる事が分った。N-O 及び C-O の結合は、atop, bridge, hollow サイトの順で長くなっている。吸着構造や local DOS の詳細な比較については講演で報告する。

表 1 Ir 表面上の NO 吸着の計算結果

Ad site	E <sub>ad</sub> <sup>a</sup> / eV	d(Ir-N)/ Å (experiment)	d(N-O)/ Å (experiment)	Fermi energy/ eV	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$ (experiment)
<b>2x2 Ir(111) 1/4 ML</b>					
atop	-1.80	1.76	1.16	-5.41	1924 (1856)
brg	-1.78	2.00 2.00	1.19	-5.70	1699
fcc	-1.62	2.10, 2.10, 2.10	1.20	-5.77	1571
hcp	-1.68	2.09, 2.10, 2.10	1.20	-5.76	1591 (1470)
<b>2x2 Ir(100) unreconstructed (1x1) 1/4 ML: p(2x2)</b>					
atop	-2.49	1.75	1.16	-5.56	1922 (1835)
brg	-2.57	1.98, 1.98	1.19	-5.74	1696 (1675)
hollow	-2.07	2.28, 2.28, 2.29, 2.29	1.21	-5.77	1525
<b>2x2 Ir(100) unreconstructed (1x1) 1/2 ML: c(2x2)</b>					
atop	-2.49	1.76, 1.76	1.16, 1.16	-5.46	1934, 1850

brg	-2.48	1.98, 1.98	1.19	-5.74	1726, 1663
		1.99, 1.99	1.19		
hollow	-2.04	2.30, 2.31, 2.33, 2.34	1.20	-5.78	1600, 1522
		2.31, 2.32, 2.32, 2.33	1.20		
<b><i>2x2 Ir(110) missing row 1x2 1/8 ML</i></b>					
edge atop (et)	-2.76	1.77	1.17	-5.48	1886
edge brg (eb)	-2.59	1.97, 1.98	1.19	-5.61	1658
<b><i>2x1 Ir(311) 1/4 ML</i></b>					
step atop (st)	-2.67	1.77	1.17	-5.48	1898
step brg (sb)	-2.69	1.98, 1.98	1.19	-5.70	1668
<b><i>2x1 Ir(511) 1/6 ML</i></b>					
step atop (st)	-2.69	1.77	1.17	-5.50	1886
step brg (sb)	-2.71	1.98, 1.98	1.19	-5.66	1663
<b><i>1x1 Ir(410) 1/4 ML</i></b>					
kink atop (st)	-2.88	1.76	1.17	-5.48	1894
kink brg (tb3)	-2.49	1.99, 1.99	1.19	-5.57	

<sup>a</sup> Adsorption energy per NO molecule.

表2 Ir表面上のCO吸着の計算結果

Ad site	E <sub>ad</sub> <sup>a</sup> / eV	d(Ir-C)/ Å (experiment)	d(C-O)/ Å (experiment)	Fermi energy/ eV	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ (experiment)
<b><i>2x2 Ir(111) 1/4 ML</i></b>					
atop	-2.21	1.83	1.15	-5.68	2129(2060)
brg	-1.65	2.04, 2.04	1.17	-5.85	1957
fcc	-1.50	2.14, 2.14, 2.14	1.18	-5.83	1865
hcp	-1.60	2.12, 2.12, 2.13	1.18	-5.86	1852
<b><i>2x2 Ir(100) unreconstructed (1x1) 1/4 ML: p(2x2)</i></b>					
atop	-2.49	1.83	1.15	-5.77	2117
brg	-2.23	2.04, 2.06	1.17	-5.86	1963
hollow	-1.87	2.29, 2.29, 2.29, 2.29	1.19	-5.9	1754
<b><i>2x2 Ir(100) unreconstructed (1x1) 1/2 ML: c(2x2)</i></b>					
atop	-2.51	1.84, 1.84 (1.81)	1.15, 1.15 (1.16)	-5.82	
brg	-2.18	2.05, 2.06 2.05, 2.06	1.17 1.17	-5.96	
hollow	Not stable: move to brg				
<b><i>2x2 Ir(110) missing row 1x2 1/8 ML</i></b>					
edge atop (et)	-2.52	1.84	1.16	-5.63	2199
edge brg (eb)	-2.19	2.03, 2.03	1.18	-5.68	1910
<b><i>2x1 Ir(311) 1/4 ML</i></b>					
step atop (st)	-2.51	1.84	1.16	-5.68	2116
step brg (sb)	-2.22	2.04, 2.07	1.17	-5.77	1954
<b><i>1x1 Ir(410) 1/4 ML</i></b>					
kink atop (st)	-2.49	1.84	1.16	-5.65	2113
kink brg (tb3)	-2.18	2.04, 2.07	1.17	-5.68	1949

<sup>a</sup> Adsorption energy per CO molecule.