

低速電子回折法の動力的解析による Rh(111)清浄及び水素吸着表面の構造解析

(阪大院理*, 東大生産研**) ○福岡正幸*, 岡田美智雄*, 松本益明**, 福谷克之**, 岡野達雄**, 笠井俊夫*

【序】 5d 遷移金属である Ir(111)表面において、on-top サイトへの水素吸着が提案されている [1]。これは通常予想される吸着サイトではなく興味深い。そこで、水素との相互作用に着目して 5d 及び 4d 遷移金属を比較し、d 軌道の特性に依存した水素の結合性を理解する立場からこの問題に取り組む。本研究においては、周期表上 Ir と同族で 4d 遷移金属である Rh(111)の清浄表面と水素飽和吸着表面について、低速電子回折 (LEED) スポット強度の入射エネルギー依存性 (I-V 曲線) を動力的に解析し、構造決定を行った。

【実験】 実験は到達真空度 3.8×10^{-9} Pa の超高真空槽で行った。Rh(111)の清浄化はイオンスパッタリング後、 1.5×10^{-6} Pa の酸素雰囲気中において 1200 K で 10 分間アニールし、酸素を排気して 10^{-8} Pa 台の圧力において 1300 K で瞬間加熱するという操作を数回繰り返すことにより行った。LEED の測定と水素の吸着は、約 80 K の試料温度で行った。パーソナルコンピュータで LEED 電源と CCD カメラを制御し、入射電子エネルギーを 100 eV から 400 eV の範囲で約 1 eV の間隔で変化させ、リアルタイムで回折スポットを追跡し I-V 曲線を測定した。Rh(111)清浄表面及び水素吸着表面の LEED パターンは(1×1)であり、(1,0), (0,1), (1,1), (2,0), (0,2)の 5 スポットについて I-V 曲線を測定した。動力的解析には CLEED パッケージを用いた [2,3]。また、構造最適化を評価する R-factor (Rp)は Pendry により提唱されているものを用いた [4]。

【結果と考察】 図 1 に Rh(111)清浄表面の LEED I-V 曲線を、表 1 にその解析結果を示す。解析では LEED パターンが(1×1)であったことから、垂直方向の層間距離の緩和についてのみ考えた。構造解析で最適化したパラメータは第 1 層から第 5 層の層間距離、 $d_{12} \sim d_{45}$ である。表 1 から清浄表面においては d_{12} , d_{23} はバルク値よりもわずかに縮んでいるのに対し、 d_{34} はわずかに伸びるという結果となった。清浄表面について構造を最適化したときの、5 本の I-V 曲線の Rp の平均は 0.068 となった。また、誤差についての評価 [4]も行った結果、過去に行われた Barbieri らによる動力的解析結果 [5]と比較して、精度の高い結果が得られた。

図 2 には、水素が飽和吸着した表面の LEED I-V 曲線の測定結果を示す。水素が飽和吸着した表面の LEED パターンも(1×1)であり、その構造解析のため

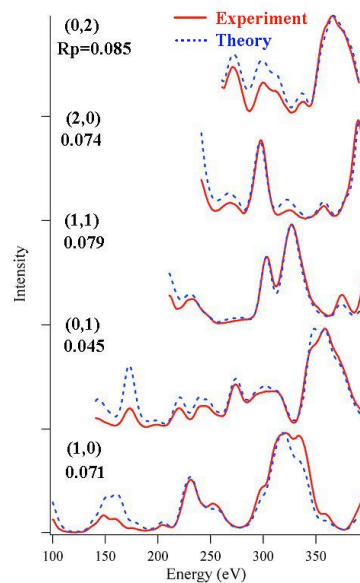


図 1. 清浄 Rh(111)表面の I-V 曲線 (Rp=0.068)

のモデルを図 3 に示す。ここでは 4 種類の吸着サイトを考え、その最適構造を求めた。このうち bridge サイトについては水素が吸着した際の対称性が異なるため、これを除く 3 種について、まず動力的解析を行い構造最適化した。各サイトに水素を吸着させたモデルから、 R_p を最小にするように構造を最適化させた結果、on-top , hcp-hollow , fcc-hollow サイトでそれぞれ R_p は 0.175 , 0.149 , 0.124 と求めた。この結果から fcc-hollow サイトの R_p が有意に小さいことが分かった。図 3 に fcc-hollow サイトに水素が吸着した最小 R_p 表面の理論 LEED-I-V 曲線を、表 1 にその解析結果を示す。fcc-hollow サイトに水素が吸着することで、 d_{12} は清浄表面と比較して 1.66% 伸びることが分かった。また、bridge サイトに水素が吸着した構造は fcc-hollow サイトで最適化した R_h の基板構造の bridge サイトに水素を置き、水素の吸着位置を最小の R_p をとるように最適化し、評価した。その結果 $R_p=0.151$ となり、この値から bridge サイトは fcc-hollow サイトで得られた $R_p=0.124$ の誤差限界の外にあり、有意に除外できる。以上の結果から水素は飽和水素吸着時において fcc-hollow サイトに吸着する可能性が高い。

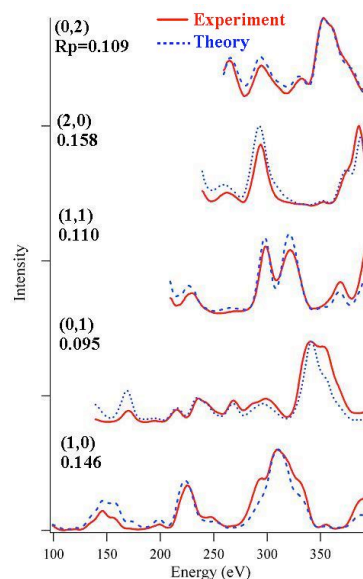


図 2. fcc-hollow サイトに水素吸着表面の I-V 曲線 ($R_p=0.124$)

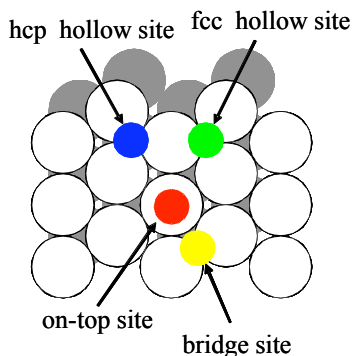


図 3. Rh(111)表面上の各吸着サイト

清浄表面 水素飽和吸着表面 (fcc-hollow サイト)

	層間距離(Å) バルクからの伸縮(%)	層間距離(Å) バルクからの伸縮(%) Rh-H=1.84 Å
d_{12}	2.168±0.016 -1.20±0.73	2.204±0.026 0.46±1.19
d_{23}	2.179±0.041 -0.71±0.91	2.201±0.025 0.33±1.14
d_{34}	2.200±0.035 0.28±1.60	2.189±0.037 -0.21±1.69
d_{45}	2.192±0.047 -0.01±2.14	2.174±0.050 -0.91±2.28

表 1. Rh(111)清浄及び水素吸着表面の層間距離とバルクからの伸縮

Reference

[1] C.J. Hagedorn et al. ; Phys. Rev. B **60** (1999) R14016.
 [2] G. Held and W. Braun ; <http://www.ch.cam.ac.uk/staff/gh.html>
 [3] G.Held et al. ; Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 216102.
 [4] J.B. Pendry ; J.Phys.C: Solid St. Phys **13** (1980) 937.
 [5] A. Barbieri et al. ; The Structure of Surfaces IV (1994) 201.