Au(111)面上の Bi：第一原理計算

（京大院工）○山本雅博，(Hong Kong Univ. Sci. Tech.) Y. J. Feng, C. T. Chan，(原研関西研放射光)田村和久，水木純一郎

First-principles calculation of Bi on Au(111)

Masahiro Yamamoto (Kyoto University), Y. J. Feng, C. T. Chan (Hong Kong Univ. Sci. Tech.), Kazuhisa Tamura, Junichiro Mizuki (JAIRI)

緒言

金属上のアンダーポテンシャル析出(UPD)では、単原子層の吸着により系の表面物性が大きく変化する。Au(111)上での Bi の UPD の場合、過酸化水素の還元が、Bi の表面構造が(2×2)構造の時最大になることを Chen らは示した[1]。さらに、最近田村らによってこの系の表面構造の詳細および相変化の kinetics が in-situ 表面X線散乱法の測定により明らかとなった[2]。本研究では、金基盤と Bi の相互作用、Bi-Bi 間の吸着子間相互作用、それらの電位依存性を理論的に求めることを目的とするものである。今回は、(2×2)構造、(p×√3)構造および仮想的な(1×1)構造の吸着エネルギー、構造、仕事関数を求めた。電位（電場）依存性については次回以降発表の予定である。

方法

理論計算は、経験的なパラメータのない第一原理計算を用いた。計算は、ウルトラソフト擬ポテンシャル平面波コード VASP[3]を一部改良して用いた。180 eV までの平面波を用い、電子の交換相関相互作用は、GGA-PW91 を用いた。表面の計算は、スラブ周期境界条件を用い、Bi の吸着系では Au(111)面は５層の金属層を用いた。(2×2)構造では単位格子内に 22 原子、(p×√3)構造では、p=1.5 の commensurate 相にしたので 32 原子となる。

結果および検討

Au(111)-Bi 系の計算の前に、金の母相（fcc, hcp, bcc 相）、Bi の母相（A7, sc 相）、Au_2Bi 金属間化合物（Laves 相）のエネルギーと体積の関係を求め、エネルギー最小の点から、体積、凝集エネルギー、体積弾性率を求めた。結果の詳細については、口頭で発表するが、実験結果と良く一致したことを確認した。

次に、Au(111)の構造（表面緩和）、表面エネルギー、仕事関数を求め、以前我々が示した第一原理計算の結果と一致することを示した。

Au(111)-(2×2)-Bi 構造においては、現段階の計算で完全緩和したは fcc サイトに吸着した系のみであるがその吸着エネルギーは-4.09 eV である。ここで、緩和は面間の距離と Au 表面第１層では表面平行方向への緩和も可能であるとした。Bi の原子を基準にとった吸着エネルギーE_{ad}は、

$$E_{ad} = \{E_{slab} - n(\text{Au atom})\, E[\text{Au(111)-5layer-slab}] - E(\text{Bi atom})\}/2$$

で定義した。hcp, atop サイトについては、構造は完全に緩和していないが吸着エネルギーは-3.18, -4.01 eV である。この結果 fcc サイトが最も安定であることが明らかとなった。

吸着子間相互作用の表面濃度依存性を調べるため実験的には観測されてない Au(111)-(1×1)-Bi 構造を仮定して吸着エネルギーを求めた。fcc サイトでは、-3.20 eV となった。Bi の A7 構造の凝集エネルギーは-3.92eV であるので、(2×2)-Bi 構造の UPD はエネルギー的に安定（-4.09eV）であるが、(1×1)-Bi 構造（-3.20eV）は必ずしも安定ではないことがこの計算から示唆される。

(p×√3)-2Bi 構造については現在計算中である。また、表面構造の詳細の実験との比較及び UPD で興味の持たれる仕事関数についても当日発表する予定である。

参考文献

[1]C-H. Chen and A.A. Gewirth, J. Am. Chem. Soc. 114 5439-5440 (1992).

[2]K. Tamura, J. X. Wang, R.R. Adzic, and B. M. Ocko, J. Phys. Chem. B, 108, 1992-1998 (2004).

[3]Vienna Ab-initio Simulation Package, Georg Kresse et al. Institut fuer Materialphysik, Uni Wien.