

遷移金属表面の水の構造および物性に関する研究は様々な分光学的手法を用いて精力的に研究されており、その応用面の広さからも注目されている。特に monolayer 条件下では水は金属表面上においても水素結合ネットワークを構成することが知られているが、その構造は金属表面の種類によりその活性度を反映して bulk ice と異なるいくつかのモデルが提案されている[1,2]。特に銅上の水は構成原子が同じであるにもかかわらず(111)表面と(110)表面では現象的にも全く異なる興味深い系である。発表では Cu(111), Cu(110)面における X 線吸収分光(XAS)、X 線光電子分光(XPS)などの分光学的データ及び理論計算により、これら表面における水の構造および結合性について考察した[3]。

ここでは理論計算方法のみ述べる。構造は平面波基底第一原理密度汎関数法コード”DaCapo”と X 線分光計算に対してガウス型基底密度汎関数法コード”StoBe-DeMon”を用いた。ユニットセルを  $c(2 \times 2)$  とし、第 4 層まで表面を考慮した。金属原子は固定し、吸着した水分子のみ構造最適化した。得られたユニットから大きなクラスタを生成し、その中心部分の 2 種の酸素原子に対する XAS, XPS 計算を行った。

理論計算により、ユニットセルあたりの全相互作用エネルギーは Cu(111)面では H-up モデル, H-down とともに 1.03eV, Cu(110)面ではそれぞれ 1.07, 1.14eV となった。この時金属表面と水との相互作用エネルギーは Cu(111) 面ではほぼ 0eV (H-up)であるのに対し、Cu(110)面では 0.23eV とかなり大きい。これは Cu(111) 面では水分子同士の凝縮エネルギーが大きく、三次元氷構造を構成するのに対し、Cu(110)面では金属表面上に分子ごとに吸着することを示唆する。発表では XAS スペクトルに対する考察も述べる。

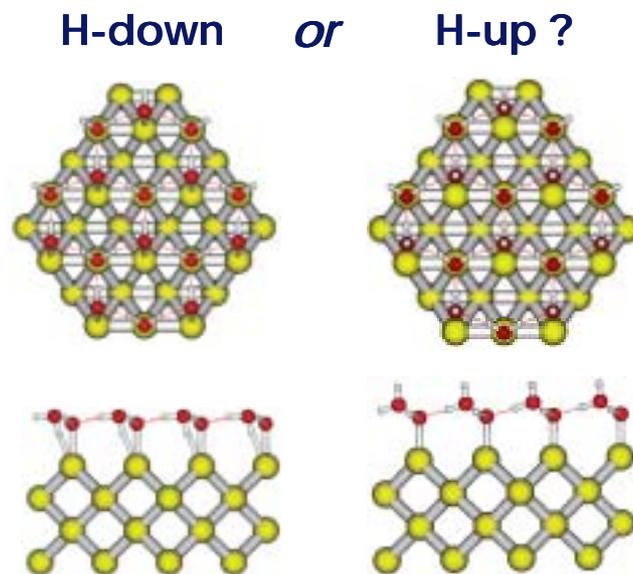


図 Cu(110)面上の水の構造。H-down モデルと H-up モデル。

[1] P. Feibelman, Science, 295 (2002) 99-102.

[2] H. Ogasawara, et al. Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 276102-1.

[3] T. Schiros et al., in preparation.