

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名

秋永宜伸

本論文は「遷移金属表面における分子の吸着と光解離に関する理論的研究」と題し、密度汎関数法および *ab initio* 法を用いた量子化学計算によって遷移金属表面におけるさまざまな興味深い化学現象を理論的に解明したものであり、全5章から構成されている。遷移金属表面における分子の吸着・反応は不均一触媒反応の優れたモデル系として古くから興味の対象となっている。実験技術の発達にともないこれらの表面反応の機構に関する詳細が明らかにされつつあるが、系の複雑性のため実験観測のみによる表面現象の理解には限界があり、理論計算による現象の解明が求められていた。

1章は序論であり、2章では用いた理論的方法論の妥当性等が述べられている。

第3章では Pt, Pd, Ni(111)表面における CH<sub>4</sub> の光解離について考察している。表面における分子の光による解離・脱離は、反応の初期ステップとなる励起の機構によって直接励起、間接励起の二つに分類される。直接励起型では表面吸着種が光で励起されて生じた活性種が反応する。間接励起型では表面などの基盤が励起され、生じた光電子が吸着種に付着することで生じた活性アニオン種が反応する。従来から直接励起は絶縁体表面、間接励起は半導体及び金属表面で主に見られる機構であったが、Pt, Pd(111)表面における CH<sub>4</sub> の光解離は遷移金属表面の光反応であるにも関わらず、直接励起型の反応であることが実験によって示唆されている。また基底状態における CH<sub>4</sub> の吸着が物理吸着であるにも拘わらず、表面における CH<sub>4</sub> の励起エネルギーが気相よりも約 2 eV 低くなることを見出されている。本章では、Pt, Pd, Ni クラスターに吸着した CH<sub>4</sub> の励起状態に対する反応ポテンシャル曲面の理論計算を行い、気相よりも安定な励起状態からの CH<sub>4</sub> 分解の可能性を検討している。CH<sub>4</sub> の励起状態は吸着によって気相から 1 ~ 3 eV 安定化され、CH 結合の解離につながることを明らかにした。つまり表面における CH<sub>4</sub> の光解離は CH<sub>4</sub> の Rydberg 軌道を介した表面への電荷移動によって起こることを理論的に明らかにした。また、実験のない Ni 表面でも同様の CH<sub>4</sub> の光解離反応が起こることを予測している。このような反応機構は従来観測されなかったものである。このような反応機構を検証するために、より多くの基盤を対象とした実験が期待される。

第4章は貴金属表面に形成される長鎖アルカンチオール自己集積化単分子膜 (SAM) に関する理論研究である。SAM は高い構造秩序と安定性を併せ持ち、膜表面の物性を容易

に制御できることから近年注目を浴びている。貴金属 Cu, Ag, Au の(111)表面における SCH<sub>3</sub> 分子の吸着構造および吸着エネルギーを明らかにし、その傾向について考察している。DFT による構造最適化の結果、Cu, Ag 表面では fcc-hollow サイト、Au 表面では bridge サイトが最も安定となり、相互作用の強さは Cu > Ag > Au の順に小さくなることが示している。実験による観測結果は、いずれも今回の計算結果と一致する。吸着構造・吸着エネルギーに見られる傾向を理解するため、モデル分子系 MSCH<sub>3</sub> (M=Cu, Ag, Au) の最安定構造および M-SCH<sub>3</sub> 結合エネルギーを計算し、表面で得られた結果と比較している。その結果、Cu, Ag 表面間で見られた吸着エネルギー・構造の相違はモデル系 CuSCH<sub>3</sub>, AgSCH<sub>3</sub> 間の相違によるものと理解できる。一方、Ag, Au 表面間の相違は表面系、モデル系ともに相対論効果によるものと結論している。Au 表面での Au-SCH<sub>3</sub> 結合エネルギーにおける相対論効果はモデル系とは定性的にも異なっており、これは表面における電荷分布の分極により、相対論による表面-吸着種間共有結合の安定化が抑えられるためであるとしている。表面の特徴的な電子状態が化学吸着結合の性質、および吸着エネルギーの傾向に大きく影響することを示す重要な一例である。

以上のように本論文は量子化学計算によって表面における興味深い現象に対する理解、新しい知見を提供したもので、理論化学、分子工学に貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。