

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 大脇 創

電極表面と電解質溶液の界面における種々の物理化学的現象の研究について、最近では走査型トンネル顕微鏡や低速電子線回折といった実験手法によって、原子・分子レベルでのアプローチができるようになりつつある。また、近年の電気化学は電極表面の構造・機能設計を原子・分子レベルで精密に行なう段階に到っている。そうした方向の研究に必要な微視的情報、例えば吸着子の振動状態、電極表面と吸着子の相互作用、電子移動過程等を得るには、原子・分子レベルでの理解には理論計算が不可欠である。本論文は、「Theoretical Studies on the Adsorption and Charge Transfer at Electrode Surfaces (電極表面における吸着構造と電子移動に関する理論的研究)」と題し、量子化学計算に基づいた電極表面上の吸着構造や電子状態についての理論的研究をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は、近年の電気化学の新たな展開として、分子レベルでの現象の解析や電極表面デザインが行われつつあることを紹介し、電気化学における分子論的アプローチの必要性を述べている。また、電気化学を対象とした過去の理論的研究を紹介し、それらの利点および問題点について考察した上で、本研究の位置付けについて述べている。

第2章は、本研究で用いられた手法について述べている。電極表面のモデルとして有限サイズのクラスターを採用し、電極表面に特有の電場効果については一電子演算子近似の形で電子ハミルトニアンに取り入れ、密度汎関数法 (DFT) を用いて系の電子状態を非経験的に計算している。また、自然結合軌道 (NBO) 解析法を用い、表面と吸着子の軌道相互作用に関するより詳しい解析が行われている。

第3章は、水分子およびその二量体の Pt 電極表面への吸着状態についての理論的研究について述べている。金属電極表面と水との吸着相互作用を分子レベルで解明しようとする実験が幾つか報告されているが、本研究では量子化学計算に基づいて Pt 電極表面と水分子およびその二量体の吸着構造、振動状態についての解析を行なっている。水分子は非共有電子対を通じて Pt 電極表面に吸着していることを定量的に説明し、水分子の吸着構造および振動状態が軌道相互作用や電場によってどのように支配されているかが考察されている。また、水分子の二量体の Pt 電極表面への吸着構造を構造最適化計算によって予測し、既に報告されている実験結果の妥当性について言及している。

第4章は、Pt および Ag 電極表面近傍におけるプロトン移動の理論的研究について述べている。電極表面近傍におけるプロトン移動は、基礎電気化学における重要な問題の一つであり、これまでに様々なモデルが提唱されている。本研究では、ヒドロニウムイオンに溶媒和した水分子の再配向によって起こるプロトン移動モデルを、DFT

計算によって検証している。このモデルの各素反応過程におけるエネルギー変化とその電場による影響を検討した結果、プロトン移動の律速段階がヒドロニウムイオンに溶媒和した水分子の配向変化であり、またそのプロトン移動過程は電場によって効率的に促進されており、これらの点からこのモデルの妥当性が結論付けられている。

第5章は、ダイヤモンドおよびグラファイト電極と吸着子プロトンの間における電子移動に関する理論的研究について述べている。ボロンをドーパしたダイヤモンドは、他の電極と比較して非常に広い電位窓と低い残余電流を有することが知られている。本研究では、DFT 計算、NBO 解析および溶媒分子の熱運動が電子移動に与える影響を考慮したハミルトニアンを用いて、各電極 - 吸着子プロトンの間における電子移動を考察することにより、ダイヤモンド電極の特徴の発現機構に関する考察が行なわれている。プロトン  $1s$  軌道の状態密度および電子数変化の電場に対する応答性が、両電極でどのように異なるのかを明らかにし、その応答性の差が、最安定点におけるプロトンと電極表面との軌道の重なり積分の違いによって現れることが述べられている。また、溶媒熱運動に対するプロトン  $1s$  軌道の電子数の依存性に基づいて、各電極の電位窓および残余電流の違いを理論的に明らかにしている。

第6章は、Pd 超薄膜被覆 Au 電極の電子構造に関する理論的研究について述べている。この Pd 超薄膜中の Pd-Pd 原子間距離は、下地 Au と同じ値をとることが実験的に知られている。また、一方 Pd の電子構造は下地 Au の強い影響を受けることが考えられ、この電極の新しい機能性が期待されている。本研究では、単結晶 Pd 電極と Pd 超薄膜被覆 Au 電極の、表面における電子構造の違いを明らかにし、Pd 超薄膜被覆 Au 電極の特性を検討している。Pd 超薄膜被覆 Au 電極では、下地 Au の影響によって Pd 超薄膜における  $5s$  軌道のエネルギーレベルが特異的に上昇していることを、NBO 解析によって明らかにしている。更に、その影響によって CO 分子と Pd 超薄膜被覆 Au 電極表面との相互作用エネルギーが、単結晶 Pd 電極の場合と比較して大幅に減少していることを見出し、下地 Au が表面電子状態に与える影響によって Pd 超薄膜被覆 Au 電極が高い対 CO 被毒性を有する可能性を理論的に示唆している。

第7章は、一連の研究についての総括が述べられている。

以上要するに、本論文は、分子軌道法を中心とした理論計算により、電極表面における吸着構造と電子移動に関して分子論的理解を深めたものであり、電気化学および化学システム工学の進展に大いに寄与するものである。従って、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。