

論文審査の結果の要旨

氏名 長坂将成

金属表面上での吸着種自身が形成するメソスコピックスケールの吸着秩序構造においては、反応機構を変えながら化学反応が進行する。そのような表面反応の機構を調べるには、吸着種の配置などのマイクロな情報と被覆量変化などのマクロな情報の両方が必要不可欠であり、マイクロとマクロを結びつけるメソスコピックスケールの計算機シミュレーションが重要である。本論文は、最近開発されたエネルギー分散型 NEXAFS (内殻 X 線吸収端近傍微細構造) 法により表面反応中の吸着種の被覆量変化を実時間で測定し、その結果をモンテカルロ法の結果と比較することにより、メソスコピックスケールの吸着種の構造が重要となる表面反応の機構を解明することに成功したものである。

第 1 章では、本研究の目的と意義について述べている。

第 2 章では、本研究の実験及び計算の方法について詳細に述べている。

第 3 章、4 章では、Pt(111)表面上での水素と酸素の反応機構をまとめた。水素と酸素からの水の生成機構の詳細は未だに不明である。この反応機構を解明するために、エネルギー分散型 NEXAFS 法を用いて 0 から H_2O に変化する過程を 35 秒ごとに測定した。得られた NEXAFS スペクトルを詳細に解析した結果、反応中の被覆量変化を反応中間体 OH も含めて明らかにすることに成功した。次に反応機構を解明するために、 $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ と $\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ の二つの素過程が自己触媒的に繰り返されるモデルに基づいて、モンテカルロシミュレーションを行った。その結果、酸素原子上を OH のドメインが広がっていき、その内側に H_2O のアイランドが生成するという表面種の配置の時間変化が再現された。これらより、この反応が水の自己触媒反応であると共にプロトン移動が反応の進行に重要な役割を果たしている」と結論している。

第 5 章では、Rh(111)表面上のアンモニア合成反応の機構を述べている。

第 6 章では、Pt(111)表面上の酸素原子のアイランド成長の機構をまとめている。酸素原子の拡散の始状態、遷移状態、終状態のエネルギーを得られた吸着種間相互作用エネルギーで変化させ、温度変化をも取り入れてモンテカルロ計算を行った。これにより、酸素原子のアイランドの生成と崩壊の過程の温度依存性を明らかにしている。

第 7 章では、モンテカルロ法により Pt(111)表面上の CO 酸化反応の反応機構を検討した結果を述べている。まず DFT 計算により、表面に存在する酸素原子(hollow, bridge サイト)と CO 分子(atop, bridge サイト)の間の全ての 2 体間相互作用を 3 格子長の距離内で求めた。次にモンテカルロシミュレーションを $28 \times 24 \text{ nm}^2$ の表面で行った。このとき実験的に決まった素過程の始状態、遷移状態、終状態のエネルギーに、DFT 計算で得られた吸着種間相互作用を加えることにより、素過程の活性化エネルギーを変化させている。その

結果、酸素のアイランドの中に atop サイトの CO 分子が (2×2) 構造をつくり、アイランドの外側では CO 分子が atop サイトと bridge サイトに吸着することにより、 $c(4 \times 2)$ 構造を作ること明らかにしている。また、CO 酸化反応は始状態の酸素原子 (O_a) と CO 分子 (CO_a) が、遷移状態としてそれぞれ O^*_a と CO^*_a に移動した後、 CO_2 となり表面から脱離する。アイランド内部で反応が進まないのは、アイランド内部の酸素原子 (O_a) の間に弱い引力相互作用があるため、反応の始状態は孤立した酸素原子より低くなり、結果としてアイランド内部の活性化障壁が上がることを見出した。以上の理由により、CO の (2×2) 構造ができると反応速度は著しく低下する。アイランドの縁の反応は $c(4 \times 2)$ 構造の中のサイトに過剰に CO 分子 (CO_a) が吸着することにより、始状態 ($O_a + CO_a$) が不安定化され、相対的にその活性化障壁が下がることにより起こると説明している。過剰な CO 分子の存在は、始状態を不安定化させ反応速度を増大させる。そのためアイランドの縁の反応は CO の圧力が大きいほど速くなる。このようにモンテカルロ法によって、Pt(111) 表面上の CO 酸化反応の機構を単一の素過程と吸着種間相互作用により説明できることを明らかにした。

第 8 章では、本研究で得られた結果をまとめ議論を総括している。

以上、本論文では、エネルギー分散型 NEXAFS 法で求めた反応中の被覆量変化と STM により得られた表面吸着種の様子を、モンテカルロシミュレーションの結果と比較することにより、メゾスコピックスケールで形成する吸着種の構造と反応機構の関わりを解明した。これらの成果は物理化学、特に表面化学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本論文提出者が主体となって考え実験と計算を行い解析したもので、本論文提出者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。