

審査の結果の要旨

氏名 塩崎 聖 治

本論文は、シリカ表面における不均一触媒反応について、第一原理計算からのモデル化によってその反応機構を明らかにし、マルチスケール解析の概念に基づいた表面反応のモデル化手法を確立することを目的としている。

宇宙往還機が大気圏に再突入する際に機体の断熱材表面で酸素、窒素原子が再結合する触媒反応が、空力加熱の増加に大きな影響を与えていることが知られている。これまでにこの触媒反応については実験、理論の両面から多くの研究がなされている。しかしながら未だにその反応メカニズム及び空力加熱への寄与の程度が明らかになっているとは言い難い。そこで本論文では、希薄気体流れ等の解析において成果を上げている、第一原理からのマルチスケール解析手法の表面反応への応用を行い、断熱材表面コーティングとして用いられているシリカ表面上での酸素原子再結合反応のモデル化を行っている。本論文は「シリカ表面における触媒反応機構のマルチスケール解析」と題し、全5章からなる。

第1章は「序論」であり、研究の背景と目的、また過去に行われたシリカ表面における触媒反応に関する研究を挙げ、これらに対する本論文の位置づけを述べている。

第2章は「マルチスケール解析手法」であり、本論文で用いた計算手法である動的モンテカルロ法の概要について述べている。次に、動的モンテカルロ法の計算の際に重要となる「遷移率」について、遷移状態理論を用いた導出方法について述べており、この遷移率に必要なパラメータが第一原理計算から求めることが可能であることを示している。また、動的モンテカルロ法による解析のアプローチとして、吸着原子の脱離、及び表面移動を第一原理計算からモデル化する半経験的アプローチと、脱離、表面移動に加え、再結合反応過程についても第一原理計算からモデル化する非経験的アプローチを提案している。

第3章は「密度汎関数法による表面素過程の解析」であり、密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって、シリカ表面での吸着原子の脱離、表面移動の素過程について遷移率を決定している。まず、シリカ表面としてスラブ近似を用いて α -quartz (0001)面の再構成表面を構築し、酸素原子の吸着エネルギーを求め、吸着サイトの位置を探索し、その表面が単一の吸着サイトで覆われていることを明らかにしている。また、Frozen-phonon法を用いて表面格子振動の解析を行い、吸着原子の脱離の遷移率を求めている。次に、吸着原子のサイト間表面移動について、Climbing Image Nudged Elastic Band法を用いて解析を行い、そのエネルギー障壁及び、遷移状態における表面構造を求めている。表面移動の

素過程についても、初期状態、及び遷移状態における表面格子振動の解析から、その遷移率を求めている。

第 4 章は「シリカ表面における触媒反応の解析」であり、第 2 章で提案したマルチスケール解析手法と第 3 章で導出したパラメータを用い、シリカ表面における酸素原子再結合反応について半経験的アプローチにより解析し、吸着確率及び反応確率を最適化することによって触媒効率の実験値と計算結果が定量的に一致することを示している。また、その際の反応メカニズムについて、低温領域では入射原子と吸着原子との再結合である、Eley-Rideal (E-R) 反応が支配的であり、高温領域では吸着原子同士の再結合反応である、Langmuir-Hinshelwood (L-H) 反応が支配的であることを明らかにしている。次に、非経験的アプローチによる解析を行う際に必要となる、E-R 及び L-H 反応の詳細過程について、密度汎関数法を用いてポテンシャルエネルギー面を作成し、その反応経路についての検討を行っている。E-R 反応については、エネルギー障壁が非常に小さく、入射原子の並進エネルギーや入射角度がその反応確率に大きく影響することを示している。また、L-H 反応については、その反応律速及び反応経路についても考察している。

第 5 章は「結論と展望」であり、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

先に述べたような背景から、シリカ表面における酸素原子再結合反応について、第一原理計算からのマルチスケール解析によってその反応機構に関する知見を明らかにしたことの意味は大きい。特に、第一原理計算から表面における触媒反応素過程のモデルを構築したという点で非常に優れた論文である。

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。