

論文審査の結果の要旨

氏名 鄭 載勳

本論文は、密度汎関数理論(density functional theory: DFT)と走査トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscopy: STM)を効果的に利用することで明らかになった、金属上に形成された金属酸化物超薄膜の化学反応性に影響を与える因子、及び化学反応性を制御するための酸化物超薄膜と金属支持層の界面操作を体系的に論じた研究成果について、報告している。論文は英文で8章からなり、第0章は論文の主要成果の要約、第1章は研究背景及び本研究の理解に必要となる概念の導入、第2章はDFT及びSTMについての解説、3章以降は結果及び考察で、第3章はAg(100)表面の上に成長させた酸化マグネシウム(MgO/Ag(100))超薄膜上における水分子の解離反応に関する実験及び理論的研究、第4章はMgO/Ag(100)超薄膜上における水分子の反応性の膜厚依存性に関する理論的研究、第5章は界面操作による金属酸化物超薄膜の化学反応性制御に関する体系的な理論研究の成果、第6章は不活性なAu(111)表面上における分子間の非共有結合性相互作用の強度を調節して実現された低次元分子構造体に関する実験及び理論的研究についての記述、そして第7章は結語である。以下、章ごとの内容を詳しく述べる。

第0章は、序論として本論文の目的及び主要結果に対する手短な要約を記述している。本論文は大きく二つのテーマに関する研究内容から構成される。第一の主題は金属単結晶上に形成した金属酸化物超薄膜の、界面操作を利用した化学反応性制御、第二の主題は不活性なAu(111)表面上における分子構造体の生成に関する研究である。両者はSTMとDFT計算を組み合わせることで達成された。3-5章に第一の主題に関する研究結果を、6章に第二の主題に関する研究結果を収録した。

第1章では、金属酸化物の一般的な特性と金属酸化物超薄膜表面における吸着分子の物性変化に関する先行研究等の紹介を行い、最後に不均一触媒の反応性を説明する理論的モデルに関して簡単に紹介している。まず、金属酸化物の構造と電気的特性による一般的な分類方法と、金属酸化物表面を分析するための実験方法を簡潔に紹介した。中でも本論文で主に扱っているMgOの幾何学的構造及び電子構造については特に詳しく記述した。次に、近年不均一触媒のモデルシステムとして多くの関心を集めている金属酸化物超薄膜表面における吸着分子の物性に影響を与える因子について記述した。またそれに関する先行研究を紹介した。従来、界面と吸着分子間の電子移動が反応性に対する最も支配的な因子であるとされてきたが、本研究では界面での接着エネルギー(adhesion energy)も、反応性を左右する因子であることを指摘した。最後に不均一触媒の反応性を説明するために提案されたd-bandモデルについて簡潔に紹介した。

第2章では、本研究で用いられたSTMの基本原理と応用事例、及びDFT計算の原理と計算方法について詳しく記述した。

第3章には、MgO/Ag(100)超薄膜上における単一水分子の解離反応に対するSTM及びDFTを

用いた研究の結果について記述した。この研究で次の二つの成果を導出することができた。まず、トンネル電子を活用して孤立した水分子の振動状態または電子状態を選択的に励起することにより、二つの異なるメカニズムで解離反応を誘起することが可能であることを明らかにした。一般的に金属表面上では水分子の振動励起状態の寿命は非常に短いため多重振動励起は不可能だが、絶縁体である MgO 超薄膜上ではその寿命が長くなり多重励起が可能のため、振動励起による水分子の解離が可能であることがわかった。DFT 計算により、水分子の振動状態または電子状態を介した解離反応のメカニズムの詳細が解明された。次に、MgO 超薄膜上における水分子の解離反応に対する反応性が、MgO 超薄膜の厚さに依存することを STM 測定によって突き止め、その原理を DFT 計算によって明らかにした。

第 4 章では、STM 実験で観測された MgO 超薄膜上における水分子の解離反応の薄膜の厚さに対する依存性を DFT 計算により解釈を行い、1、2 層の薄膜の上における解離に必要な活性化エネルギーが、3 層以上の薄膜上に比べて小さいことを明らかにした。このような活性化エネルギーの差は金属—酸化物界面で MgO と Ag 層の相互作用の強度の違いによって説明される。MgO 超薄膜上における水分子の解離反応時、より薄い薄膜の界面で相互作用による安定化が厚い層に比べて大きいから全体係のエネルギーが低くなるので反応がより有利に進行されることができるとする。

第 5 章では、MgO 超薄膜の上で水分子の解離反応に対する、界面操作を活用した反応性制御の方法論についての理論的な研究成果を記述している。第 4 章までの研究結果に基づき、反応性制御のために酸素欠陥や金属原子のドーピングのような欠陥構造を MgO/Ag(100)の界面に導入した。まず欠陥構造を導入すると MgO/Ag(100)界面に電子密度の変化が誘起される。その際、酸化物薄膜の厚さが十分薄い場合には、MgO 表面における電子密度分布も界面からの影響を受ける。したがって水分子の解離反応に対する反応性の変化が生ずる。以上のように、界面不純物導入による反応性制御の原理を提案した。次に、界面の Ag 原子の一部を 3d 遷移金属原子に置換した際の反応性について体系的に調べた。界面における MgO の酸素と遷移金属原子の相互作用は、配位子場理論で説明可能である。結論として、界面における酸素—金属相互作用の強度と反応性の関係を DFT 計算により明らかにし、MgO 超薄膜上における水分子の解離反応に対する反応性が配位子場理論を利用して定性的に説明できることを示した。

第 6 章では、STM によって観測された、不活性な Au(111)表面の上で形成された低次元分子構造体の生成メカニズムを解明するために行った、分子間の非共有結合性相互作用に関する DFT 計算の結果を記述した。まず、長鎖の alkoxy 基を有する azobenzene 誘導体間の水素結合と van der Waals 相互作用との強度の度合いを制御することで形成された、ジッパー形態の 1 次元分子構造体のエネルギー安定性を確認した。次に、Au(111)表面上に均一に形成されたフッ化フラーレン (C₆₀F₃₆) 単分子膜に対して DFT 計算を行うことにより、STM 像の解釈と共に、局在化した LUMO の空間分布を示し、分子間の C-F... π 相互作用が均一単分子膜生成の原因であることを提案した。

第 7 章は結語であり、本博士論文で解明された成果を簡潔にまとめている。

なお論文提出者は、本論文の第 3 章と第 6 章の研究に関しては理論計算の部分に寄与した。また第 4 章と第 5 章は申炯峻、金有洙、川合眞紀との共同研究であるが、論文提出者が主体となって計算と理論的解析を行った。従って、論文提出者の寄与が十分であると判断し、博士(科学)の学位を授与できると認める。