

## 論文審査の結果の要旨

氏名 トラン ティ テュ ハン

TRAN THI THU HANH

近年、金属特に白金表面への水素原子・分子の吸着過程、表面における拡散や振動現象が注目され、実験的にも精力的に研究が行われている。しかしながら、水素吸着の素過程に関する理論的な理解はまだ十分とは言えない。本学位請求論文では、第一原理電子状態計算を用いて、真空中の白金表面への水素原子吸着エネルギーや吸着サイトに関する解析が行われた。また、格子ガス有効模型に対するモンテカルロ法により、吸着水素間の有効相互作用の評価と実験結果との比較が行われた。

本論文は6章からなる。第1章は緒言であり、白金表面への水素吸着現象の重要性、実験・理論計算の現状、本研究の位置付けが示されている。第2章では、過去の実験・理論研究の結果がまとめられている。また、電気化学吸着現象における基礎的な熱力学諸量と実験で得られるサイクリックボルタンメトリー(CV)曲線との関係が解説されている。第3章では、4章・5章で用いる密度汎関数法やモンテカルロ法が解説されている。

第4章では、超高真空中の白金(111)表面への水素吸着が扱われている。まず、第一原理計算の結果にもとづき、水素原子の吸着エネルギーが議論されている。これまでの研究では、最も安定な水素吸着サイトに関して、top サイトと fcc ホローサイトの2つの説が存在していた。系統的な吸着エネルギー計算の結果、シミュレーションで用いる  $k$  点数と白金基板のレイヤー数に非常に強く依存しており、これまでの計算では  $k$  点数、レイヤー数ともに不十分であったことが明らかとなった。さらに吸着水素原子の零点振動エネルギーも考慮に入れた結果、fcc サイトがより安定であることが示された。水素吸着エネルギーとして定量的にも信頼できる値を求め、水素の吸着サイトを明らかにした点で学術的に高く評価される。

第4章ではさらに、有限温度における吸着水素間の有効相互作用を評価するために、以下の解析が行われた。まず、比較的小さなユニットセルについて、第一原理計算を用いた水素吸着パターン毎の全エネルギー計算から有効格子ガス模型の相互作用パラメタが決定した。次に、より大きなユニットセルについて、格子ガス模型のモンテカルロ計算を実行し、熱力学的積分によりギブス自由エネルギーと  $g$  値とよばれる量を見積もった。この  $g$  値は吸着水素間の有効相互作用を反映する指標である。水素被覆率が 0.2 以上の領域では、斥力的な  $g$  値が得られた。その水素被覆率依存性は  $\text{HClO}_4$  あるいは  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中の実験結果と定性的に良い一致を示した。一方、定量的には  $g$  値が過小評価されることも明らかとなった。その原因としては、原子の吸着エネルギーや吸着水素間の斥力エネルギーの評価における密度汎関数法の誤差、あるいは今回の模型では無視されている水和効果が考えられるが、白金表面の水素吸着に対する、密度汎関数法と格子ガス模型のモンテカルロ法を組み合わせたアプローチの有効性を示したことは価値があると判断される。

第5章では、列欠損のある白金(110)表面への水素原子の吸着が議論されている。白金表面のス

テップ構造あるいは面の端において、触媒反応が最も活発になることが実験的にも示唆されており、列欠損のある表面は、それらの構造を周期的に模したものとして研究が行われている。第一原理計算による全エネルギー計算に零点振動エネルギーの評価も加えることで、尾根上の bridge サイトに最も安定に水素原子が吸着することが明らかとなった。これは、LEED による実験や過去の第一原理計算とも整合しており、定量的にも信頼できる結果として高く評価される。さらに、格子ガス模型に対するモンテカルロ法を用いて、 $g$  値の評価を行った。その結果、水素被覆率が 1/3 以下の領域では定量的にも実験と良い一致を示すことが明らかとなった。一方で、被覆率 1/3 付近の鋭いピークは実験では得られておらず、理論と実験とは大きく結果が異なっている。この原因解明は、今後の重要な課題の一つとして挙げられている。

第 6 章は結言であり、以上の結果に関するまとめが述べられている。

本論文は、系統的な第一原理計算により、白金表面への水素吸着エネルギーとして定量的にも信頼できる値を求め、水素の吸着サイトを明らかにした点で学術的に高く評価される。また、白金上の水素吸着現象に関して、第一原理計算と格子ガス模型計算を組み合わせたアプローチの定量的な有効性を示したことは、今後の表面吸着現象の理論研究に大きな指針を与えるものとして評価される。

なお、本論文の第 4 章および第 5 章の内容は、杉野 修・滝本佳成との共同研究であるが、論文提出者が主体となってシミュレーションの実行および結果の解析を行ったもので、論文提出者本の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。