

氏名	ふくにしよしふみ 福西快文
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	工博第1356号
学位授与の日付	平成6年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	Theoretical Model Study on the Surface-Adsorbate Reaction, GaAs Crystal Growth, and Hydrolysis Mechanism in Protein (表面一吸着子反応, GaAs 結晶成長機構, 及び蛋白質における加水分解反応機構の理論モデルに関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 中辻 博 教授 生越久靖 教授 山邊時雄

論文内容の要旨

固体触媒反応や結晶成長のメカニズムを理論的に研究するためには、反応系を理論的に取り扱えるよう有効にモデル化することが必要である。同じ事は、蛋白質の関与する化学反応の研究に於ても必要である。本論文は、表面と吸着子の反応、GaAs 結晶成長、及び蛋白質における加水分解反応機構の理論モデルに関する研究の結果をまとめたものであり、4部より構成されている。

第一部第一章では、酸化亜鉛の表面を、静電場に埋め込んだクラスターモデルにより表現し、水素分子の解離吸着反応を理論的に再現している。マードルングポテンシャルを考慮することによって水素分子の吸着構造が改善され、半導体固有のバンドギャップの再現に役だっている。また表面の電荷分極の役割は重要であり、ZnO をそれぞれプラスとマイナスの2個の点電荷で置き換えても、活性化エネルギーは半分以下になることが示された。これは、表面の電荷分極が吸着子の活性な分子軌道を変形させることに依って表面との相互作用を促進し、反応を推進するためであることが示された。

金属や半導体表面の触媒作用を理論的に研究する際に、クラスターモデル (CM) がよく用いられるが、このモデルはクラスターの背後にある固体の影響を無視しているため、固体の効果が十分に含まれず、そのため触媒作用や化学吸着が表現できない場合があった。これを改善するため、Pisani らは Embedded クラスターモデル (ECM) を、中辻は Dipped Adcluster モデル (DAM) を、それぞれ提案しているが、第一部第二章では、ECM を取り上げ理論的な検討を行っている。まず、Green 関数を固体のバンド構造に起因するエネルギーの線幅を考慮できるように改良し、基底関数や計算アルゴリズムを改良して、ab-initio プログラムを開発し、リチウム表面への水素分子の化学吸着に応用している。ECM は通常の CM より吸着エネルギーや活性化エネルギーのクラスターサイズ依存性が小さいことが示されたが、同時に一般に遷移金属表面に適用することは不可能であるなどの限界も示された。

ガリウム-ヒ素半導体は、真空蒸着法の一つである分子線エピタキシャル法により作られることが多い。この方法では、標的基板上に Ga の原子線と As の分子線が同時に照射され、基板上に Ga と As が一原

子層づつ成長するが、表面反応とその中間体については殆どわかっていない。第二部では、ガリウム-ヒ素半導体の分子線法によるエピタキシャル成長過程を、クラスターモデルにより研究している。第一章と第二章では As_2 分子線、第三章では As_4 分子線を用いた場合が議論されている。第一章では、平らな表面に比べてステップサイトでは分子状吸着の活性化エネルギーが約半分 ($23.5 \rightarrow 9.6$ kcal/mol) となり反応性に富むこと、これは固体表面のダングリングボンドの再構成の容易さと関係があることを明らかにしている。 As_2 の分子状吸着と解離吸着に必要な活性化エネルギーはそれぞれ固体表面のダングリングボンドの再構成と表面から吸着子への電荷移動に起因していることを示した。第二章では反応中間体 $GaAs_2$ クラスタを経る反応機構を今回の計算結果に基づいて初めて提唱している。第三章では、 As_4 分子線による成長機構は As_2 のそれとは異なり、 As_2 ビームでは重要であった $GaAs_2$ クラスタ反応中間体をへる反応はみられなかった。実験的に提唱されていた2個の As_4 が共吸着する反応機構が可能であるだけでなく、 As_4 が単独で反応する機構も可能であることが示された。

第三部では ras-p 21 蛋白質におけるグアノシン三リン酸の加水分解反応をクラスターモデルを用いて研究し、従来 GB 61 機構として提唱されてきたグルタミン側鎖上での加水分解反応より、リン酸上で反応が進行する方が有利であることが示された。GB 61 反応の中間体が強い電荷分極を持ち、溶媒や蛋白質の遮蔽を受けやすいため、分子動力学法により、周囲の蛋白質や溶媒の効果を考慮した。両者の反応中間体のエネルギー差は 77 kcal/mol から 54 kcal/mol に減少したが、いずれにせよリン酸上での反応が有利であることが確かめられた。

第四部では、Hartree-Fock 方程式をフーリエ変換することにより、粒子数によらず常に4次元の座標で記述される方程式を導いた。また、この式の変換によって、交換相互作用を近似する新しい表式を示している。

論文審査の結果の要旨

固体触媒反応や結晶成長のメカニズムを理論的に研究するためには、対象を理論的に取り扱えるよう有効にモデル化することが必要である。同じ事は、蛋白質の関与する化学反応の研究に於ても必要である。

本論文では、第一部において、酸化亜鉛の表面を静電場に埋め込んだクラスターモデルにより表現し、水素分子の解離吸着反応を理論的に再現することに成功している。とくに ZnO 表面の電荷分極が水素分子の分子軌道を変形させ反応を促進していることが示された。次に、クラスターモデル (CM) には含まれていないバルク固体の影響を考慮した Pisani 等の Embedded Cluster Model (ECM) を、リチウムクラスタを用いて理論的に検討した。その結果 ECM は通常の CM より吸着エネルギーや活性化エネルギーのクラスターサイズ依存性が小さいことが示されたが、同時に一般の遷移金属表面に適用することは不可能であるなどの限界も示された。

第二部では、ガリウム-ヒ素半導体の分子線法によるエピタキシャル成長過程をクラスターモデルにより研究し、 As_2 ビームを用いたとき反応中間体として $GaAs_2$ を経る機構の重要性を指摘している。また As_4 ビームによる成長機構は As_2 のそれとは異なり、実験的に提唱されていた2個の As_4 が共吸着する機構だけでなく、 As_4 が単独で反応する機構も可能であることが示された。

第三部では ras-p 21 蛋白質に於けるグアノシン三リン酸の加水分解反応をクラスターモデルと、蛋白質や溶媒の効果もとり入れた分子動力学法を用いて研究し、グルタミン側鎖上よりむしろリン酸上で反応が進行する方が有利であることを示している。

以上の結果は触媒反応や生体反応のようにモデル化が必要な理論研究の分野に重要な指針を与えるものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。

また、平成 6 年 1 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。