

京都大学	博士（工学）	氏名	高松 晃彦
論文題目	Development of a Layered Model and Computational Studies for Solid-Liquid Interfaces and Heterogeneous Catalytic Reactions (固液界面と不均一系触媒反応のための階層的理論の開発及び計算研究)		
（論文内容の要旨） 不均一系触媒は、現代の化学工業において重要な役割を果たしており、様々なプロセスに対してより効率的な触媒の開発が期待されている。また多くの反応が起こる固体-気体あるいは固体-液体界面は、連続的なエネルギー準位を持つバンド構造を形成する表面と、離散的なエネルギー準位をとる分子との間に複雑な相互作用が存在し、基礎科学・理論化学の観点からも興味深い対象である。固体と液体ともに、数多くの化学現象が発現する凝縮系であり、無数の古典力学および量子力学的な自由度を合理的、効率的に取り扱うことは、現在の物理化学分野における重要な研究課題の一つである。 本論文は、不均一系触媒反応を念頭に、階層的な量子化学手法の開発に取り組むとともに、固体表面における化学反応や溶媒和過程に着目して行った研究の成果をまとめたものであり、第1章から5章および結章から構成されている。 第1章は序論であり、不均一系触媒反応に関して、プロセスを分子レベルで着目して概観したのちに、量子化学計算を中心にすえながら液相と固相における科学的モデルについて説明している。反応のエネルギー収支を知る上で高精度な電子状態計算は欠かせないが、固体表面や溶媒和など周辺環境の影響を考慮した大規模系の計算も求められる。現在広く用いられている量子-古典ハイブリッド法で系を扱う QM/MM 法や統計力学に基づく液体の積分方程式理論について概観している。 第2章では、不均一系触媒、電気化学、結晶成長などに関連する重要なプロセスである固液界面における分子吸着に着目し、液体の積分方程式理論（3D-RISM 法）を用いて溶媒和構造および熱力学量の観点から解析している。固液界面での分子吸着に関わる熱力学量の測定は重要でありながらも一般に容易でない。近年 Pt(111)/水界面における芳香族分子の吸着に関して実験に基づく自由エネルギー変化量が報告されており、誘電体近似や QM/MM 法による計算結果も報告されているが、異なるアプローチに基づく、より正確な計算が求められている。3D-RISM 法に基づくベンゼンの吸着エネルギーは、被覆率にもよるものの-7.1 から-7.9kcal/mol であり、実験に基づく報告 -3.4kcal/mol に対して、誘電体近似などの既往の計算値よりもよい一致を与えている。フェノールについても同様であり-2.5kcal/mol 程度（実験報告は-8.4kcal/mol）であり、従来法に比べて改善されていることを報告している。3D-RISM 法は固体表面における水分子の脱溶媒和過程を適切に表現しているだけでなく、密度汎函数理論を組み合わせることで金属表面と溶媒分子の相互作用を適切に考慮したことが定量性の向上に繋がっていると考えられる。 第3章では、3D-RISM-SCF 法と密度行列埋め込み理論を組み合わせた階層的な分子の電子状態計算法を新たに提案している。体系を複数の領域に分割し、異なる理論を適用することで計算コストを削減した多層法が量子化学では広く開発されている。溶媒和は代表的な環境効果であり、特に不均一触媒系においては固液界面で重要な役割を担う。一方、密度行列埋め込み理論（DMET 法）は、着目する領域と周囲領域との量子もつれを減らすことで前者に局在した波動関数理論の適用を可能とし、高精度・高効率の計算を実現している。本章では、古典統計力学に基づく分子液体理論を用いて溶			

媒分子の空間分布関数を計算し溶液相の電子構造を決定する 3D-RISM-SCF 法と、DMET 法を組み合わせた新しい手法を提案している。この手法は、QM/QM/MM 型の 3 層構造の計算を行い、電子状態と溶媒和効果を自己無撞着に取り込む。3D-RISM-SCF 法によって溶媒分子からの長距離静電相互作用が考慮され、DMET 法が環境との近接的・局所的な相互作用を扱うことにより、多層環境に埋め込まれた分子の電子構造を精密に計算することが可能となる。水二量体および水和された亜鉛イオンを対象としたベンチマーク計算を行って本法の有用性を示すとともに、電子相関と溶媒和の効果が互いに打ち消しあうように寄与することを見出している。

第 4 章では、鉄系ペロブスカイト型酸化物表面におけるメタン分子吸着に伴う活性化過程を調べている。メタンは天然ガスの主成分であり、燃焼による二酸化炭素発生量が最小であることからエネルギー需要において重要な役割を担う。一方、低温でのメタン活性化は難しく、多くの酸化触媒が開発されてきた。鉄ペロブスカイト酸化物 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ では、酸素空孔がメタン酸化を促進することが示唆されているが、原子状酸素がバルクから表面に供給されるため、反応の律速段階は C-H 結合の活性化であると考えられる。このため、酸素空孔の役割を再考する必要がある。本章では、 SrFeO_3 と $\text{SrFeO}_{2.75}$ の (001) 表面におけるメタンの吸着と活性化過程について、電子状態と熱力学量を評価している。この結果、酸素空孔を含む $\text{SrFeO}_{2.75}$ は SrFeO_3 と比較してメタンを強く吸着することを見出している。C-H 結合の解離反応は、 SrFeO_3 の FeO_2 末端表面でより低い障壁を経て進行する。計算された障壁の高さは、実験的に決定された $\text{SrFeO}_{2.91}$ と $\text{SrFeO}_{2.74}$ の活性化エネルギーとよく一致している。一方、 $\text{SrFeO}_{2.98}$ で観測された活性の低下は、Sr の偏析による表面構造の変化に起因すると考察している。メタン燃焼に対する酸素空孔の効果は、空孔による酸素の活性化ではなく、Fe サイトの電子構造の変化に起因すると結論している。

第 5 章では、鉄系複合酸化物表面における窒素酸化物の酸化・吸蔵メカニズムについて調べている。酸化雰囲気下で窒素酸化物 (NO_x) の大気中への放出を抑制するため、Pt/BaO/ Al_2O_3 などの NO_x 吸蔵触媒が必要とされているが、その一方で貴金属の使用量低減が求められている。最近、ルドルスデン・ポッパー (RP) 型層状ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ が、Mars-van Krevelen 機構により高い NO_x 吸蔵触媒活性を示すことが報告された。しかし酸化物表面における詳細な反応機構は未解明であった。本章では $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ が $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ よりも高い NO_x 吸蔵触媒活性を示す要因を第一原理計算で評価し、表面エネルギーと酸化反応の内部エネルギー変化を算出している。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ と SrFeO_3 の FeO_2 終端表面での一酸化窒素の酸化反応のエネルギー遷移を解析した結果、Mars-van Krevelen 機構により、表面酸素を消費して NO が NO_2 に酸化され、生成した酸素欠陥が表面下の酸素により修復される。この過程の活性化エネルギーが、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の FeO_2 表面では SrFeO_3 より約 10 kcal/mol 小さい。一方、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ と SrFeO_3 の SrO 終端表面では、酸素欠陥の生成で不安定化し、NO の酸化反応は進行しないが、 NO_2 が NO_3^- として吸着し安定化する。また $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の岩塩層を最表面とする SrO 終端表面は、表面エネルギーが 0.5 J/m^2 と小さく安定であるため、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の岩塩層が高い NO_x 吸蔵触媒能に寄与することが示唆された。

第 6 章は結章であり、本論文で得られた結果をまとめている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、不均一系触媒反応を念頭に、階層的な量子化学手法の開発に取り組むとともに、固体表面における化学反応や溶媒和過程に着目して行った研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 水中の白金(111)面を対象とし、固液表面近傍における水和構造や、表面に芳香族分子が吸着したことに伴う熱力学量の変化について、分子性液体の積分方程式理論 3D-RISM 法を用いて明らかにしている。本計算では、固体表面における水分子の脱溶媒和過程を適切に表現しており、得られた吸着エネルギーの値も従来理論の結果を改善している。
2. 異なる電子状態理論を接合する密度行列埋め込み理論(DMET 法)を 3D-RISM-SCF 法と組み合わせた新しい階層的理論を提案している。この方法では、化学的に最も重要な部位を結合クラスター理論などの高精度の量子化学計算手法、その周囲を Hartree-Fock 法などの比較的低レベルの方法で扱い、さらにこれらを取り囲む溶媒の効果を 3D-RISM-SCF 法を通じて考慮する。同法を水溶液中の水分子や亜鉛イオンを含む系に適用し、その有用性を検証している。
3. 第一原理計算を用いて、ペロブスカイト型金属酸化物 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ におけるメタン活性化の反応機構の解析を行なっている。メタン燃焼に対する酸素空孔の効果は、空孔による酸素分子の活性化ではなく、鉄サイトの電子構造の変化に起因することを提案している。
4. 新しい窒素酸化物(NO_x)吸蔵触媒の候補材料であるルドルスデン・ポッパー(RP)型層状ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の(001)面における NO_x の吸着と酸化を、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と比較しながら解析している。その結果、 FeO_2 サイトの表面酸素は、Mars-van Krevelen メカニズムによって吸着した NO が NO_2 へ容易に酸化されることを見出している。特に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の岩塩層を最表面とする SrO 終端表面は安定であり、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の岩塩層が高い NO_x 吸蔵触媒能に寄与することを示唆している。

本論文は、不均一系触媒反応を念頭に、溶媒和や複雑な分子の電子状態を計算・解析する方法を新たに提案している。またペロブスカイト型金属酸化物における反応の微視的機構が示されている。これらの計算法および解析法は、複雑な電子状態を解明する上で有用であると期待され、学術上、實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る。また、令和6年6月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。