



Title	Probing Surface Structure and Reactivity Using Adsorbate Mediated Interactions : A Theoretical Study
Author(s)	Gueriba, Siaron Jessiel
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/81902
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Gueriba Jessiel Siaron)	
Title	Probing Surface Structure and Reactivity Using Adsorbate Mediated Interactions: A Theoretical Study (吸着原子・分子—固体表面相互作用を用いた表面構造及び反応性解析に関する理論的研究)
Abstract of Thesis Surface investigations mainly involve structure (ionic positions) and reactivity (electron interaction). The position of nuclei dictates the distribution of electrons and in the same way, charge distribution influences atomic position. This interplay of elementary particles, seeking the lowest energy configuration, governs every geometry and every reaction present in the material world. In most surface analysis techniques, it is imperative to have pristine surfaces having minimal contaminations that may affect experimental results. Hence, the use of annealing or other chemical polishing techniques involved in preparing surface samples has always been a must. Commonly undesired surface contaminants are H, C and O containing adsorbed species. In this study, we demonstrate the use of such contaminants (H and CO) as probes for surface structure and reactivity. Specifically, for H on Cu surfaces, we show that H is sensitive to local coordination. The vibrational frequency of hydrogen significantly changes with varying site coordination. Thus, it captures the local geometry of the surface. This leads to facet recognition through H vibration. We suggest that this sensitivity of hydrogen to site geometry is affected by its charge state upon adsorption and its interaction within the potential well induced by surrounding surface atoms. Aside from site coordination, the effect of small structural perturbations on the vibrational frequency of adsorbed H on Cu(410) also manifests. Here, we show that the coordinate shift of surface atoms, with respect to a reference structure, corresponds to the change in the vibrational frequency trend of adsorbed H. Therefore, with DFT optimized structure as a reference, we can obtain the information about deformations on the surface. In the case of CO on Cu(410), we show site dependent reactivity with Cu(410) through CO vibrational frequency. We probe surface reactivity of Cu(410) and show a redshift on CO stretching from 2130 cm⁻¹ in the gas phase to 1782 cm⁻¹ at the long bridge site of the surface. Hence, we suggest the reactivity of the long bridge site in reactions involving bond weakening. To demonstrate this, we investigate the interaction energy of H on CO at different adsorption sites of Cu(410) and show an energetically favorable interaction when CO is at the long bridge site of the surface. Similarly, this reactivity of the long bridge site plays a role in the dissociative adsorption of O₂ on Cu(110). With these, we propose adsorbate mediated surface analysis, and demonstrate the use of adsorbed H and CO in surface probing.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (GUERIBA, JESSIEL SIARON)			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	(准教授)	Diño Wilson Agerico
	副 査	(教授)	岡田美智雄
	副 査	(教授)	小口多美夫
	副 査	(教授)	森 伸也
	副 査	(教授)	山内和人
	副 査	(教授)	福谷克之(東京大学生産技術研究所)
論文審査の結果の要旨 不均一系触媒の技術的發展には金属表面と吸着分子の相互作用の基礎的な理解が重要であり、表面を媒介とした反応機構の解析がこれまで広く行われてきた。より高効率な材料設計や工業的需要の達成のためには、触媒材料表面の微視的な物性を理解し制御することが必要となる。本論文では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用し、通常清浄表面解析で不純物として存在する水素や一酸化炭素といった吸着子から得られる情報をもとに、触媒表面の構造や反応性の解析を行っている。特に、【吸着子を介した表面解析】という新たな方法論を提案し、吸着子の振動解析から表面物性の取得が可能であることを理論計算から示している。 本論文第一章では、酸素分子・水素分子・クロロメタン分子の吸着反応において、表面の局所的な特徴が吸着状態に反映されることを示している。まず、へム上での酸素分子の吸着反応はポルフィリンの中心鉄の原子位置の変化を介して生じ、スピン-重項状態は中心鉄のポルフィリン環の面外への変位を伴うことを明らかにしている。次に、カルシウム修飾された炭化ケイ素ナノチューブ (SiCNT) への水素分子吸着反応の解析を行っている。表面に存在するカルシウムイオン由来の点電荷が水素分子上に電気分極を誘起し、これが吸着構造を決定付けることを示した。さらに、Cu(410) 表面へのクロロメタン分子の吸着では、分子の立体効果が抑制されるステップエッジサイトにおいてエネルギー的に縮退した二つの吸着状態が表れることを見出している。 本論文第二章では、吸着水素原子の振動解析により表面構造の検出可能性を示している。まず、表面の面指数および原子位置の情報は吸着水素原子の振動数に固有のものであり、代表的な金属である銅表面に着目しその実証を行っている。また、吸着水素原子の振動数の変化と、水素吸着に起因した Cu(410) 表面の面直方向の構造変化の対応関係を明らかにしている。このことは、密度汎関数法計算によって、実験的には解析が困難な吸着子による表面の構造変化の予測が可能であることを示している。なお、ここでの予測精度は水素吸着により誘起される表面原子の変位の最小値である 0.2 Å 程度と示されている。 本論文第三章では、Cu(410) 表面への一酸化炭素分子の吸着反応とその振動解析から、表面の反応性の調査を行っている。その結果、一酸化炭素分子はロングブリッジサイトにおいて局所的な反応性を示し、分子内振動数は気相における 2130 cm⁻¹ から 1782 cm⁻¹ へと赤方偏移することを明らかにしている。また、吸着した一酸化炭素分子と水素原子の反応の解析からも、ロングブリッジサイトにおける反応性の高さを確認している。さらに、一酸化炭素分子の表面拡散は反応性の高いステップエッジ方向に進行することを示しており、Cu(410) 表面の触媒反応機構を明らかにしている。 以上のように、本論文で取り扱った表面における吸着子の振る舞いの解明は学術的な興味に加えて、工学的応用の観点から重要な課題である。ここでは、表面に通常不純物として存在する原子や分子の振動解析から表面の構造や反応性を解析する新規な方法論の提案を行い、その有用性を示している。本手法は原子スケールでの構造情報の取得や反応機構解明につながるものであるとともに、実験研究に対する重要な示唆を与えるものとなっている。ここで得られた知見は応用物理学ならびに関連分野の発展に大いに寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。			