HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Modeling of Atomic Clusters Across the Hydrogen Discipline [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	髙橋, 啓介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11442号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55650
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Keisuke_Takahashi_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　　氏名　高橋 啓介

審査担当者　主　査　教　授　大貫 惣明
副　査　教　授　米澤 徹
副　査　教　授　鈴木 亮輔
副　査　准教授　橋本 直幸

学位論文題名

Theoretical Modeling of Atomic Clusters Across the Hydrogen Discipline
(水素分野における原子クラスターの理論的なモデル化)

本研究は原子クラスターの水素化や磁性について理論的に検討し、材料挙動の予測を行ったものである。論文は 13 章から構成されている。

第 1 章から第 3 章は諸言であり、エネルギーとレアアース元素の資源不足が近未来の重要課題であり、原子クラスターはこれらの問題を解決するカギになり得ると述べている。その基本は、原子クラスターではバルクに比べて原子間距離が大きく高い磁気モーメントが期待されることと、バルク状態よりも表面積率が高く反応性が高いためとしている。これらから本研究の主旨である原子クラスターの物理的、化学的挙動を検討する意義と目的を述べた。

第 4 章から第 6 章では、計算方法の詳細、特に、汎密度関数理論 (DFT) の方法、構築、精度を述べている。

第 7 章から第 11 章では 8 族元素の Fe、Ru、Os に着目し、そのクラスターの構造と磁性と化学反応性の挙動を詳述している。Fe、Ru、Os のクラスターは高い磁気モーメントと反応性を有すると期待されるため、これらのクラスターの基底状態での構造をベースホッピングアルゴリズムにより調べた。Fe クラスターは従来のネオジウム磁石を凌駕する磁気モーメントを持つことが示された。

一方、水素化の第一ステップである水素分子の解離は Fe、Ru、Os クラスターの上で容易に生じることを示した。特に、Os クラスターは水素化過程の有効な触媒として作用することが期待される。この 3 種の元素では原子数と結合エネルギーの関係において水素化クラスターが安定になる転換点が現れたことは着目すべきである。

また、バルクでは水素化合物を作らないとされている Fe の場合、原子クラスターなら水素に対する結合力が強く、多数の水素原子が結合しえることを示した。さらに、アルミナ、シリカ、グラフェン基板上への Fe クラスターの堆積状態について評価し、水素化された Fe クラスターが構造的にも安定であることがわかった。

第 12 章から第 13 章は、実際の水素化挙動に対する計算の結果を詳細に述べている。まず、Cu(111) 基板の単層グラフェン上の Fe クラスターの理論計算を行い、極めて多数の水素が結合することを示した。次に、この理論的結果を確認するために、Fe クラスターの水素化の実験を行った。Cu 基板単層グラフェン上に Fe クラスターを蒸着し、液体窒素温度で水素化した場合、400 ℃までの加熱による水素の放出を質量分析により検出したことから、水素化された Fe クラスターが

存在することをしめした。

汎用の水素吸蔵物質である Mg に対して、同様に水素化と脱水素化の挙動を検討した。MgH2 のクラスター自体はあまり活性ではないため、触媒の役割は大きい。種々の触媒の原子モデルと水素の解離を理論的に検討した。特に NbO(111) 上では MgH2 クラスターの脱水素化と水素脱離が容易に生じることを示し、現在まで議論となっていた Nb 系酸化物の触媒効果の詳細を解明した。

これを要するに、著者は、汎密度関数理論を用いて 8 族元素のクラスターの構造と磁性と水素反応性を計算した。特に、水素化反応への理論計算で、Fe クラスターが極めて多量の水素と結合すること、Nb 系酸化物の最適な触媒構造を初めて明らかにした。これらの結果は、原子クラスターの新機能材料としての応用に道を開くものであり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。