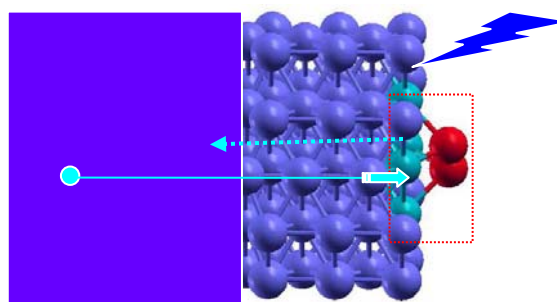


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-12. 表面化学（1）

#### 概要（200字以内）

表面・界面での反応は断熱近似の破れが顕著な非断熱的過程である。従って光触媒のような場合だけでなく、通常の（一見熱的反応として捉えることができる）反応でも表面電子励起状態、例えば表面吸着種と基盤の電子・正孔対とのエネルギー変換や、これに伴う電荷移動、あるいはポーラロン形成など素励起の運動を考慮にいれた、従来とは異なる反応理論の構築が求められる。



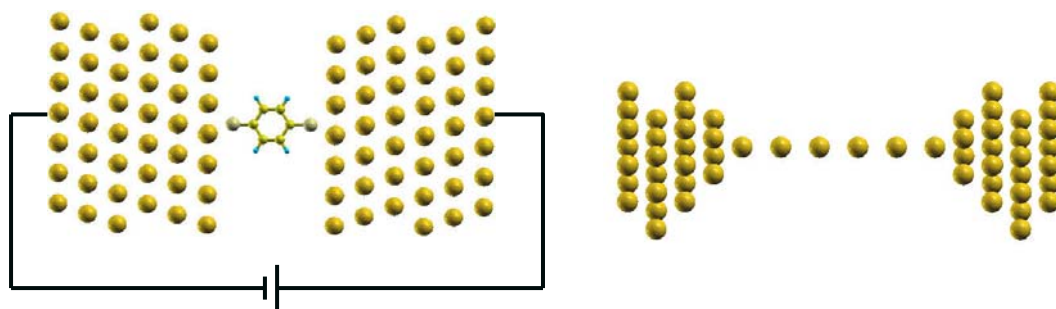
#### 現状と最前線

表面・界面での化学反応は、表面触媒や色素増感太陽電池などの金属・半導体吸着分子系や、液固界面での電極反応、金属担持半導体での光触媒、分子電気伝導やSTM化学など、非常に多岐に渡っている。近年ではSTM、EELS、XAFSによる表面構造の詳細な観測だけでなく、二光子分光(2PPE)などを用いた表面光励起過程の電子（正孔）ダイナミクスと緩和過程の直接観測、STM-IETSを用いた単一分子分光による吸着反応解析、制御などが高い精度で行われるようになった。これにより上記の様々な表面反応において、「表面（界面）」の物性として特に基盤との電子（正孔）輸送、注入過程エネルギー変換の重要性が明らかになりつつある。

さらに最近では（特に金属表面での）化学反応において、一見熱的な反応においても非断熱相互作用により吸着分子運動が表面電子と強く結合しており、結果電子-正孔対生成による電子励起状態を引き起こすことが実験的に示された。一例として、触媒性ナノダイオードの整流（化学電流）生成といった、半導体工学、電気化学にもわたるような新規な現象も報告されている。

一方で理論計算の観点からは、高精度手法の開発と計算機性能の向上に伴い、これら表面・界面系への第一原理計算の適用が試みられつつある。しかし現状での理論手法はあくまで分子理論がその基礎にあり、表面・界面系においても、それを単なる巨大分子としてみなし基底状態エネルギー計算を行うか、反応中心を仮定した小さなクラスターモデルによる電子励起状態計算での定性的議論がほとんどである。

このような分子理論の延長としての扱いは、表面吸着子の構造や表面構造変化といったの可表面・界面系のもつほんの一部にのみ光をあてるものであり、本来もっとも重要な、表面物性や素励起のダイナミクス、エネルギー変換と化学反応など、先に述べた先進的な実験により明らかにされている本質的問題に対し答えることはできない。したがって、この方向に沿った理論モデルの開発、第一原理計算を適用するためのスキームの構築を行う必要がある。



#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

表面励起状態を取り扱う計算手法の開発、第一原理に基づいた表面での素励起の運動論と分光実験との比較検討

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

非断熱遷移：素励起と表面吸着分子のエネルギー移動過程を含んだ化学反応動力学計算手法の開発

#### キーワード

非断熱過程、表面反応、光触媒、素励起、電気化学

(執筆者：中村 恒夫、山下 晃一)