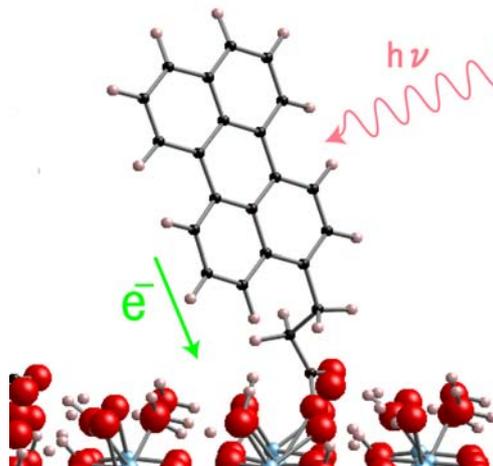


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-3. 化学反応
小項目	1-3-9. 表面化学

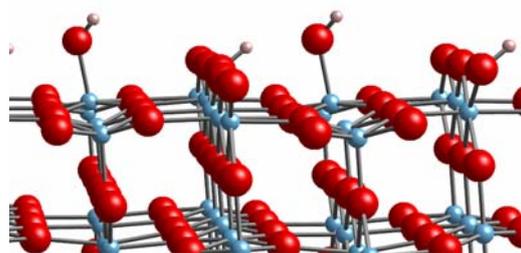
#### 概要（200字以内）

固体表面に吸着した分子の光化学反応には、酸化チタン光触媒や色素増感太陽電池が知られる。理論計算による表面および表面吸着種の計算は、電子的基底状態での構造に関する限り、極めて精度の高い結果が得られるようになってきた。しかしこれらの現象の本質は、電子励起状態が関与する非断熱化学反応動力学である。今後は表面吸着種の局所励起状態計算、およびそれが引き起こす化学反応動力学、電子移動反応動力学の計算手法開発が望まれる。



#### 現状と最前線

酸化チタン表面に分子が吸着した系に対して照射を行うと、化学反応や電子移動反応が引き起こる。特に水分子が水素と酸素に分解される反応は、藤島-本多効果と呼ばれており、太陽光から代表的なクリーンエネルギーである水素ガスが生成される。また酸化チタン表面に色素を吸着した系は、色素増感太陽電池と呼ばれており、安価かつ安全な太陽電池として研究されている。



この系に対する理論研究は、90年代中頃に開始された。初期の理論研究は、もっぱら清浄表面の構造を第一原理計算（非経験的計算手法）によって再現することに焦点を当てていた。現在では、密度汎関数法の進歩もあり、清浄表面に対し極めて信頼性の高い結果が得られるようになっている。分子吸着系に対しても、酸素分子・水分子・ギ酸分子・色素分子などの吸着構造が研究されており、STM像の検証などに利用されている。こうした流れは、隣接して表面吸着した酸素分子と水分子の構造とエネルギーなど、二分子吸着系への研究と展開しつつある。これ

らの研究では、電子的基底状態のみを取り扱っている。

また酸化チタン表面は、光照射によって構造変換を起こし、超親水性を発現することが知られている。こうした超親水表面は、実験により表面水酸基の関与が推測されており、また圧縮応力を伴うことが知られている。この現象についても、第一原理計算を用いて、様々な表面水酸基の構造と、それらが誘起する表面応力との関係が議論されている。

このように、電子的基底状態についての構造計算が精密化する一方、光化学反応において本質的な役割を果たす、表面吸着分子の電子励起状態に対しての理論研究は、ほとんど行われていない。従来の量子化学による励起状態の計算は、気相中の孤立分子を対象としており、これをそのまま表面吸着分子へ適用すること(クラスターモデル)は、計算効率や現象の記述において問題がある。今後は、埋め込み型と呼ばれる計算手法など、周辺環境を取り込んだ手法を発展させ、それを表面吸着分子の励起状態へ応用していく必要がある。

また表面吸着分子の動力学も、電子状態と同様に表面からの影響を受ける。特にエネルギー散逸は重要で、この適切な取り扱いが求められる。また電子移動反応では、吸着分子の構造変化と電子移動が、互いに密接に関与し(非断熱遷移)、本質的な役割を果たしている。こうした影響も、理論に適切に組み込む必要がある。

#### 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

表面局所励起状態を取り扱う計算手法の開発、それを利用した表面吸着分子の計算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

電子的非断熱遷移およびエネルギー散逸を含む表面吸着分子の化学反応動力学、電子移動動力学計算手法の開発

#### キーワード

光触媒、太陽電池、反応動力学、表面反応、表面電子移動

(執筆者：神坂 英幸・山下 晃一)