

## 審査の結果の要旨

氏名 野島 彰 紘

本論文は『Theoretical study on the electron-phonon coupling at clean and atom covered metal surfaces (清浄及び原子吸着した金属表面における電子格子相互作用の理論的研究)』と題して第一原理計算及びモデル計算を用いた金属表面系における電子格子相互作用に関する近似法や Eliashberg 関数、また Kohn 異常についての研究結果をまとめたものであり、全 8 章からなる。

第 1 章は序論であり、表面における電子格子相互作用に関する研究について概説している。

第 2 章では、本論文全体の理論的な背景について記述している。

第 3 章では、表面における電子格子相互作用の理論計算において標準的に用いられている二つの近似、スラブ近似及び rigid-ion 近似について、それらの妥当性を検証している。まず rigid-ion 近似について密度汎関数法に基づき、原子変位により引き起こされるポテンシャルの変化について Be(0001)の 7 層スラブの表面原子と第 3 層のバルク原子に対して計算を行い、rigid-ion 近似が表面原子に関してもバルク原子と同程度によく成り立っていることを明らかにしている。次に表面励起状態寿命に関する計算を例にとり、表面原子の局在の程度及びバンド幅に応じて、収束した結果を得るのに必要なスラブの厚みが大きく依存し、スラブ近似での計算を行う際には十分に注意を払う必要があると結論している。

第 4 章及び第 5 章では、これまでの実験結果の解析に主として用いられてきたデバイ模型を超えたモデルを構築し、第一原理計算が困難な表面局在電子状態に適用している。清浄 Cu(111)の表面状態に対し得られた Eliashberg 関数には Rayleigh モードに由来するピークが 13 meV に見られ、表面状態—表面モード間の結合の重要性を取り込んだ結果が得られている。これは過去の理論・実験研究の結果と良く整合している。Cs/Cu(111)のフォノンについては、Cs-Cu 結合の力の定数を第一原理計算により決定し、また Cu-Cu

結合と Cs-Cs 相互作用についてはバルクのフォノン分散を再現する値を用いて求めている。得られた Eliashberg 関数には 5 meV 付近にピークが現れている。フォノンの運動量に対して電子格子相互作用の大きさをプロットし、このピークは Cs 吸着により誘起されたバルクバンドよりも低エネルギー側のフォノンモードによるものであることを確認している。以上のように、表面吸着種に誘起されたフォノンモードと表面状態との電子格子相互作用による結合が重要であると結論付けている。

第 6 章では、H/W(110)における水素吸着及び拡散を議論している。密度汎関数法に基づいた第一原理計算を行い、被覆率に依存した吸着構造、水素吸着による仕事関数減少の電子状態論的な起源、拡散メカニズムなどについて詳細な検討を行っている。吸着サイトについては低吸着層から飽和吸着層まで three-fold hollow サイトが安定であり、得られた水素拡散のポテンシャルエネルギー曲面から short bridge サイトを遷移状態として拡散していくことを明らかにしている。仕事関数の減少に関しては、水素吸着により仕事関数が増大する H/W(001)と比較し、水素原子付近までは電荷密度の再配列による双極子モーメントの効果はほぼ同程度であるが、水素上にある電荷欠乏領域により、仕事関数の増減が決定されると考察している。

第 7 章では、H/W(110)に対し密度汎関数摂動法に基づき電子格子相互作用の第一原理計算の表面吸着系への適用を試みている。この表面では Kohn 異常と呼ばれる特定波数ベクトルでのフォノンのソフト化が観測されており、この波数での電子格子相互作用に関して検討を行っている。振動数については過去の実験及び理論的研究と整合する結果を得ている。また電子格子相互作用によるフォノンの寿命は、水素に局在した縦光学的フォノンモードに対して表面フォノンモードは約 15 倍と得られている。したがって水素局在フォノンモードにおいてより顕著に電子格子相互作用の効果が現れると結論している。また水素局在フォノンモードにおいても、フォノンの寿命は縦型あるいは横型フォノンモードに顕著に依存することを示している。

第8章は総括であり、本論文の結果をまとめている。

以上要するに、本論文は清浄及び原子吸着した金属表面における電子格子相互作用に対し、第一原理計算及びモデル計算を用いてその性質を理論的に明らかにしたものであり、本論文で開発された理論的手法及び得られた物理化学的知見は、表面化学反応研究の基礎を成すものとして理論化学及び化学システム工学に大きく貢献する。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。