

## 表面における電子フォノン相互作用に関する理論的研究

(東大院工) 野島彰紘、山下晃一

近年の高分解光電子分光、低温走査型トンネル分光法などの表面科学実験技術の進展により表面における超高速過程での電子フォノン相互作用の重要性に関して多くの定量的な知見を与えることが可能となってきた。特に低温走査型トンネル分光法の測定が可能になったことは原子レベルで制御された表面に関する測定が可能となったことを意味しており、重要な発展である。表面励起状態寿命や、分子振動エネルギーの散逸過程など表面化学、触媒反応などで鍵となると考えられる過程において電子フォノン相互作用は重要な役割を担っている。しかし、現在の実験技術では表面における電子ダイナミクスを直接観測することは出来ず、ピークの半値幅などにその情報が含まれ、これらについて簡単なモデルから解析を行っているに過ぎない。このため電子フォノン相互作用の微視的な起源を明らか

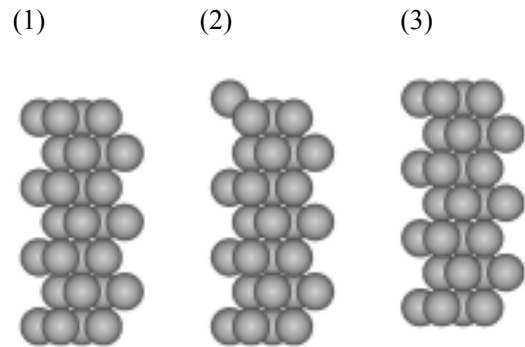


図 1. RIA 妥当性の検証に用いたスラブ

にするためには理論的な立場からの解釈が不可欠である。我々はこうした背景の下、第一原理計算及びモデル計算を用いて金属表面及び吸着種/金属表面系における電子フォノン相互作用に関する問題に対してアプローチすることを目的としている。具体的には清浄表面

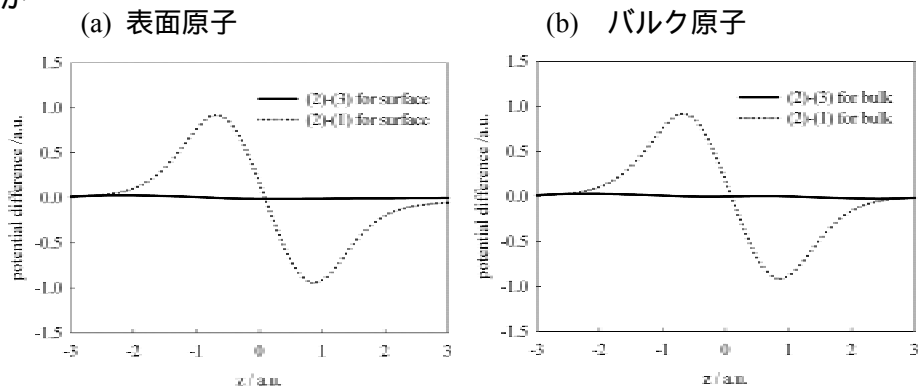


図 2. 原子変位によるポテンシャルの変化及び RIA 妥当性の検討

及びアルカリ金属吸着表面における表面励起状態寿命に関していくつかの重要であると考えられるパラメータを取り込んだ形でのモデル計算からその表面状態 表面モード間のカップリングの重要性について検討を行う。特に吸着種や表面に由来するようなフォノンモードと表面に局在した低次元的な表面電子状態とのカップリングは振動数のシフトや電子状態エネルギーのシフトなどによってその吸着種、及び基板金属表面種に強く依存することが期待される。こうした化学種に依存した特性は表面化学反応、触媒反応を理解する上で基礎となる問題であると考えられ、こうした研究から得られた知見は化学反応との関連、特に表面化学反応における非断熱過程の重要性に関して研究を進展させていけるものと考えられる。

まず、表面における電子フォノン相互作用に関する一般的な理解を得るために計算に標準的に用いられているスラブ近似及び rigid-ion 近似に関してその妥当性を検証した。スラブ近似とは本来は半無限である表面を有限の厚さの層で近似する手法である。rigid-ion 近似は原子変位に伴うポテンシャルの変化がその原子周囲に十分局在していることから、ポテンシャル自体が原子変位に伴って”rigid”に変位するというものである。いずれの近似も表面における電子フォノン相互作用に関する計算を行う際に標準的に用いられる手法であるが、その妥当性が十分に検証されているとはいえない。まず、rigid-ion 近似については密度汎関数法に基づいた第一原理計算を行い、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検討を行った。具体的には図 1 に示した各原子配置に対してポテンシャルを計算し、これらの差をとることでその妥当性を検証するという手続きをとった。(1)は構造最適化されたスラブ、(2)は(1)から表面原子を 0.1Å 表面垂直方向に変位させたもの、そして(3)はスラブ全体を 0.1 Å 表面垂直方向に変位させたものである。系としては Be(0001)の 7 層のスラブを用いた。また、比較のため第 3 層の原子をバルク原子と考え同様の計算を行った。結果を図 2 に示す。原子位置を平衡位置からずらされた原子からの距離に対するポテンシャルの変化がプロットしてある。Be の原子半径 1.12Å 内に関してはポテンシャルの差が(2)と(3)の間で殆ど無く 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が分かる。次に表面励起状態寿命に関する計算を例にとりスラブ近似についても検討し、表面原子の局在程度により、収束した結果を得るのに必要なスラブの厚みが依存し、実際の計算を行う際には十分に注意を払う必要があることが分かった。これまで、表面に対する原子・分子吸着に関する理論計算ではスラブ近似が標準的な手法として用いられ、その妥当性が示されてきたが電子フォノン相互作用に関する計算を行う際には収束にさらに十分な厚みを必要とする。また、表面状態の波動関数を記述するに際して十分な厚さを持ったスラブを用いることが重要であることも示した。

以上の結果を踏まえ、我々はこれまで表面の電子格子相互作用に関する実験結果の解釈に主に用いられてきたデバイ模型やアインシュタイン模型よりもさらに洗練されたモデルを構築することを試みた。こうした従来のデバイ模型などを用いた方法では表面電子状態に関する情報や表面モードの重要性が取り込まれておらず、そのメカニズム解明には不十分であると考えられてきた。そこで我々は表面電子状態及び表面フォノンモードの効果を取り込んだ形での解析法を開発した。この方法を Cu(111)清浄表面の表面励起状態寿命の問題に関して適用を試みた。得られたモデル計算による Eliashberg 関数を図 3 に示す。13meV にピークが見られ、これがデバイ模型との大きな差異を生み出すこととなる。これは Reyleigh モードに由来する表面フォノンモードに対応するピークであり、表面状態 表面モード間のカップリングの重要性を取り込んだ結果となっている。この結果は依然行われた研究と整合した結果を与える。

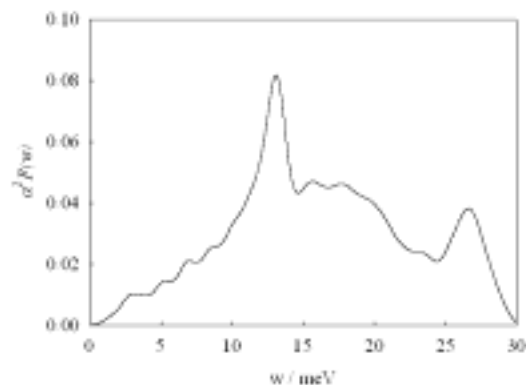


図 3. モデル計算により得られた Cu(111)表面状態  $\Gamma$  点に対する Eliashberg 関数