

氏 名	澤 田 信 一 さわ だ しん いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 669 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	化学吸着の理論的研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 恒 藤 敏 彦 教 授 富 田 和 久 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

金属表面における水素原子吸着の理論を固体内多電子理論の手法、特に1971年 J. R. Schrieffer が行った原子価結合にもとづく吸着の考えに従って定式化し、吸着エネルギーおよび電子波動関数の具体的計算結果を提出している。

まず、水素原子が金属表面の原子に近接したとき、その付近に誘起される共有結合体が水素原子スピンの反平行な金属内電子の局在化にもとづくものであり、その成立を局在化エネルギー増加分と交換力による減少分とのバランスの結果とみる Schrieffer の定性的考察を電子第二量子化法によって定式化し、計算すべきエネルギーの表式を与えた。以下これを物理的に興味ある場合に依じて分析し、結論をⅠ部Ⅱ部にまとめている。すなわち、吸着原子と金属電子間交換相互作用 J と金属電子のエネルギーバンド幅 W との相対比により、弱結合極限 ($J/W \ll 1$) および強結合極限 ($J/W \gg 1$) とに分け、第Ⅰ部においてはそれぞれの極限にあてはまる摂動理論、特に強結合での精密理論を展開、第Ⅱ部においては両者をつなぐ変分理論を提案する。両極限での摂動理論は Schrieffer らがすでに行った計算の延長上のものであるが、強結合の場合の極めて不完全な結果に対し、結合体のイオン結合度、金属電子のバンド構造および金属電子間クーロン力を取り入れてより完全なものとした。それは単なる定量的な改良にとどまらず、イオン結合性のみを取り入れた場合、Schrieffer らの摂動計算結果は破たんを示し吸着曲線は極小点を示さなくなるが、金属のバンド構造の取り入れによってそれが安定化するという結果を導いている。第Ⅱ部で提案している変分法は、最初に述べた吸着のバランスの考察をハミルトニアン形式によって実現化するものであり、またその複雑な手続きを対称性と特定の変分関数の採用によって手際よく処理し得ることを示したものである。そして、具体的な計算結果が第Ⅰ部で行った摂動計算の結果とよく一致することから中間領域での吸着理論として有効であることを示唆している。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

固体表面における化学吸着の現象は、量子化学の分野において吸着原子とその近傍の母体原子群の作る

分子クラスターの電子構造の計算に帰著されるのがしばしばであるが、これは元来固体電子多体問題に属し、この観点において吸着電子状態の物性論的理解を得ることは重要な課題であった。1971年以降 J. R. Schrieffer らが提案して来た原子価結合のモデルはこの課題に応えようとするステップであり、この線に沿う理論の発展が望まれていた。

申請者の行った研究は、上述の要請に対し現状で期待できる最上の理論的枠組とそれにもとづく具体的な数値計算結果を提出している。すなわち、その定式化においては非直交性電子軌道を基底とする第二量子化法を用い、原子価結合論において必要な overlap 効果を母体となる金属全体にわたって取り入れているほか、これに関するグリーン関数の性質を適宜用いることにより、吸着原子と対になって形成される共有結合体の構造を物性理論的に浮きぼりにすることに成功している。また、Schrieffer らの提案したモデルは吸着原子附近に母体の電子群が局在的電荷分布およびスピン分布を作ることによって失うエネルギーと獲得する相互作用エネルギーとのバランスの結果とする変分原理であることを多電子問題の正攻法で示した点が優れている。更に、これを適当なパラメタの仮定のもとに具体的な計算に移し、実際に吸着の成立する範囲を原子間距離の関数として図示し、Schrieffer 理論の正当性を実証しただけでなく、強結合極限においてイオン性、母体電子のバンド構造およびクーロン相関のそれぞれの役割を明らかにすることに成功している。

なお、参考論文は関連した固体の表面現象に関する研究、特にこれらに必要な複雑な数値計算、特に変分計算を実行する能力を申請者が十分に備えるに至った過程のものである。

以上より、申請者の提出論文は理学博士の学位に値するものと認められる。