

第1章

1. 1 一つの例は、外部にある分子との反応で、身近なところでは、酸化、腐食などは表面から始まるし、触媒反応も表面で起こる。

第2章

2. 1 式(2.2)について

運動量保存

$$v_i \sin \phi_i = v_o \sin \phi_o \quad (1)$$

$$mv_i \cos \phi_i = mv_o \cos \phi_o + Mv_s \quad (2)$$

エネルギー保存

$$\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}mv_o^2 + \frac{1}{2}Mv_s^2 \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{\frac{1}{2}mv_i^2 - \frac{1}{2}mv_o^2}{\frac{1}{2}mv_i^2} = \frac{Mv_s^2}{mv_i^2} \quad (4) \text{ となるから}$$

(3)に(1)と(2)を代入して v_o を消すように整理の上、(4)に代入すると、式(2.2)が得られる。

$\phi_i = 0^\circ$ のとき式(2.2)で $\cos \phi_i = 1$ となるから式(2.3) が得られる。

2. 2 u_{mp} : $\frac{dF(u)}{du} = 0$ または $\frac{dF_B(u)}{du} = 0$ より表 2. 2 のように求まる。

$\bar{u}$: $\bar{u} = \int_0^\infty uF(u)du$ または $\bar{u} = \int_0^\infty uF_B(u)du$ から求まる。

u_{rms} : $\int_0^\infty u^2 F(u)du$ または $\int_0^\infty u^2 F_B(u)du$ を計算して平方根をとる。

2. 3 分子の配向, 分子の運動エネルギー (気体の温度), etc.

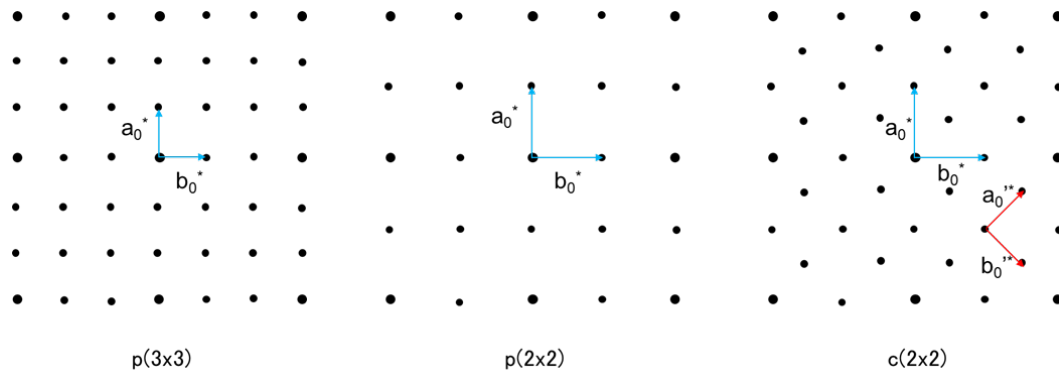
第3章

3. 1 (a) (210), (b) (331), (c) (755)

3. 2 (a) bcc (100) : (110) : (111) = $1/a^2 : 2/(\sqrt{2}a^2) : 1/(2\sqrt{3}a^2) = \sqrt{3} : \sqrt{6} : 1$
 fcc (100) : (110) : (111) = $2/a^2 : 2/(\sqrt{2}a^2) : 4/(\sqrt{3}a^2) = \sqrt{2} : 1 : 2\sqrt{6}/3$

(b)	bcc	(100)	4 個	(110)	6 個	(111)	4 個
	fcc	(100)	8 個	(110)	7 個	(111)	9 個

3. 3 逆格子パターン



3. 4 0.17 nm

3. 5 (a) $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 2 & -1 \end{pmatrix}$

(b) 0.25 ML

3. 6 理想表面の周期と変わらないのが表面緩和, 変わるのが表面再構成

第4章

4. 1 (a) $\alpha + \beta, \alpha - \beta$

(b) $2\sqrt{2} |\beta|$

(c) $E_N - E_1 = 2\beta \left(\cos\left(\frac{N\pi}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \right) \longrightarrow -4\beta = 4|\beta| \quad \text{as } N \rightarrow \infty$

4. 2 (a) A: $\lambda = \infty, k = 0$, B: $\lambda = 4a, k = \pi/2a$

(b) B (A は電子を共有することでエネルギー安定化. B はその効果が望めない.)

(c) バンド幅が大きくなって電子状態密度は減少する

4. 3 $\Psi_k(r+T) = u_k(r+T) \exp\{ik \cdot (r+T)\} = u_k(r) \exp(ik \cdot r) \exp(ik \cdot T) = \exp(ik \cdot T) \Psi_k(r)$

4. 4 (a) 図 4.1 参照

(b) Mn (d バンドの占有率の比較)

(c) 表面 (バルクと表面の配位数の違い)

(d) 表面の方が d バンド幅が狭く, 且つ Ni は d バンドの占有数が 5 を超えているので, 図 4.11 から

わかるようにバルクから表面に電子がわずかに移動し、表面の方が d バンドの重心が高くなる。

4. 5 (a) $x > L$ における Shrödinger 方程式は $\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}\phi$ であり、 $E < V$ であることに注意すると、問題中に与えられた ϕ を両辺に代入すると等号が成り立つことから解であることがわかる。

(b) 97.7 pm

4. 6 (a) (両電極が絶縁されているなら仕事関数の小さい) ϕ_2 の金属板からの光電子の方がエネルギーが大きいものを含む。
(b) 負電荷 (電子の浸み出し)
(c) 平坦な表面 (ステップをもつ微傾斜面は電子の地ならし効果(Smoluckowski 効果)によって仕事関数が減少するため)
(d) 鏡像電荷が生じ、表面下向きの電気双極子ができるため、仕事関数は大きくなる。

4. 7 (a) B から A へ移動する
(b) 引力 (B は正に、A は負に帯電するため、静電引力が主)
(c) つないだ時には E_F が一致しているので電流は流れない。

(バイアスゼロではトンネル電流は流れない。)

つながない時には真空準位が一致した状態なので、近づけると一瞬トンネル電流が流れる。

しかし、流れ先がないので双方がプラス・マイナスにチャージアップして、A のバンドが上に B のバンドが下に移動して E_F が一致するようになり (導線で結んだときと同じ状態)、トンネル電流は流れなくなる。

第 5 章

5. 1 同じ閉殻原子でも、分極率 ($\times 10^{-24} \text{ cm}^3$) の値は He (0.205) < Xe (4.04) のように原子半径の大きな Xe の方が大きい。その結果 C_{vdw} の値が大きくなるため van der Waals 力が大きくなる。
5. 2 Ni は d バンドに E_F があるが、Cu は d バンドの上の sp バンド内に E_F がある。CO 分子の LUMO である $2\pi^*$ と d バンドとの相互作用による安定化 ($2\pi^*$ backdonation に相当) は、d バンドの重心と $2\pi^*$ のエネルギーが近いほど大きい。よって、Ni の方が吸着エネルギーは大きいと考えられる。
5. 3 電子不足なステップ上端ではドナー分子が、電子過剰なステップ下端ではアクセプター分子が吸着しやすい。
5. 4 価電子帯光電子分光・・・価電子帯から放出される光電子のエネルギーを測定しており、価電子帯の中で電子がどんな結合エネルギーで束縛されているのかが分かる (Fermi エネルギーとの差が分かる)。X 線発光分光・・・X 線に励起されて空孔となった内殻の電子軌道に価電子帯にある電子が落ちるときに放出される X 線を測定する。よって、価電子帯の電子のエネルギー準位と内殻準位とのエネルギー差が分かる。

第6章

6. 1 (a) C_s (点群 C_s の指標表を右に示す)

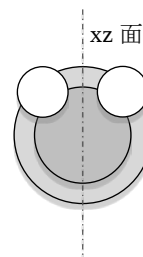
C_s	I	σ_{xz}	
A'	+1	+1	z, x, R_y
A''	+1	-1	y, R_y, R_z

(b) 水分子は非直線 3 原子分子なので、9 個の運動の自由度を持つ。

吸着により、気相における 3 つの並進運動は、束縛並進という振動モードになる (T_x, T_y, T_z とする)。気相における 3 つの回転運動は、束縛回転という振動モードになる (R_x, R_y, R_z とする)。分子内振動は対称伸縮振動 (ν_s)、反対称伸縮振動 (ν_{as})、変角振動 (δ_{HOH}) である。図 6A のような吸着状態を取る場合、鏡映操作面を xz 面とすると、吸着水分子の 9 個の振動モードは以下のように分類できる。

A' モード： $\nu_s, \delta_{HOH}, T_x, T_z, R_y \rightarrow$ (全対称モード)

A'' モード： ν_{as}, T_y, R_x, R_z



6. 2 Fick の第一法則 定常状態拡散

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

第二法則 非定常状態拡散

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J_x - J_{x+dx}}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

$D =$ 一定のときには

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

6. 3 CO の被覆率が 0.33 ML までは同一の吸着状態をとるが、被覆率が増加すると、それまでとは異なる吸着構造をとるようになる。また、被覆率が増え、吸着分子間相互作用が斥力となり、吸着エネルギーが小さくなる。そのため、低温側に複数の脱離ピークが観測される。

第7章

7. 1 解離吸着の確率 S_0 が小さいので、式(2.10)から分子が衝突する頻度 z が十分高い必要があるため。ただし、あまりに時間が長すぎると、他の吸着しやすい分子で表面が汚染される可能性があり、注意を要する。

7. 2 図 6.19 のように、被覆率が増加すると吸着エネルギーは下がる。その理由は、(1) backdonation できる電子密度が減少すること、(2) CO 分子間の dipole による排他的相互作用が働くことが挙げられる。

7. 3 CO と CO₂ との競争吸着となる.

式(7.51)より

$$\frac{\theta_{CO_2}}{\theta_{CO}} = \frac{K_{CO_2} p_{CO_2}}{K_{CO} p_{CO}} = 1$$

$$\therefore K_{CO_2} p_{CO_2} = K_{CO} p_{CO}$$

7. 4 式(7.37)の Langmuir の吸着等温式を使って求める.

各温度で圧力に対する被覆率を測定し, 同じ被覆率 (同じ信号強度) を与える圧力を読み取って横軸に温度の逆数, 縦軸に対数軸で圧力をプロットすると近似的に直線が得られる. 各直線の傾きに R をかけるとその被覆率での吸着熱が求まる.

7. 5 N₂ の解離確率が Fe の表面温度に依存する事実は, N₂ 分子が Fe 表面に分子状化学吸着した後に解離することを意味している. N₂ 分子が分子状の化学吸着状態にトラップされると, もともともっていた並進エネルギーの値の大小に関わらず, N₂ 分子の温度は Fe 表面の温度と一致するように熱的平衡になる. 図 7.7 に示す π 結合状態を経由して N₂ 分子が解離することがわかっている.

第 8 章

8. 1 低温で高被覆率の場合は,

$$E_{app} = E_3 - \Delta H_1 + \frac{\Delta H_2}{2} \quad (8.66)$$

高温で低被覆率の場合には

$$E_{app} = E_3 + \Delta H_1 + \frac{\Delta H_2}{2} \quad (8.67)$$

となる. 吸着種間の反応の活性化エネルギーに相当する E_3 は正, CO と O₂ の吸着に相当する ΔH_1 , ΔH_2 は負で大きな値であるから, 式(8.66)は正と考えられるが, 式(8.67)は負の値になる.

低被覆率の場合は図 8.4 の 259 – 105 kJ mol⁻¹ に相当し, 高被覆率の場合は図 8.2 のようなケースに当たるが完全には対応しない.

8. 2 速度式は $r = k_4^+ \theta_C - k_4^- p_C \theta_V$

他の吸着、脱離および表面反応の素過程は平衡状態にある。8.19, 8.21, 8.23 式より

$$\theta_C = K_1 K_2 K_3 P_A P_B \theta_V$$

$$\theta_V = 1 / \{ 1 + K_1 P_A + K_2 P_B + K_1 K_2 K_3 P_A P_B \}$$

よって速度式は

$$r = \{ k_4^+ K_1 K_2 K_3 P_A P_B - k_4^- p_C \} / \{ 1 + K_1 P_A + K_2 P_B + K_1 K_2 K_3 P_A P_B \}$$

a) 逆反応が無視できる場合

$$k_4 P_C \theta_V \div 0$$

$$r = k_4^+ K_1 K_2 K_3 P_A P_B / \{1 + K_1 P_A + K_2 P_B + K_1 K_2 K_3 P_A P_B\}$$

b) 逆反応が無視でき、かつ A, B, C の吸着エネルギーが非常に小さい場合

$$(K_1 P_A \ll 1, \quad K_2 P_B \ll 1)$$

$$r = k_4^+ K_1 K_2 K_3 P_A P_B \propto P_A P_B$$

8. 3 分子の衝突頻度は式(2.6)で表され、10 Torr の水分子は

$$4.77 \times 10^{21} \text{ 回 cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

これに解離確率 10^{-7} をかけると酸素原子の生成速度は

$$4.77 \times 10^{14} \text{ 回 cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ となる.}$$

TOF に換算する場合、表面原子 1 個を 1 site として、

$$\text{TOF} = 4.77 \times 10^{14} (\text{回 cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) / 10^{15} (\text{site cm}^{-2})$$

$$\approx 0.5 (\text{回 site}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

となる.

8. 4 光のエネルギーは $E = h\nu = hc/\lambda$ だから、3.2 eV のエネルギーをもつ光は 1 eV の光の波長を 3.2 で割ったもの

$$1240/3.2 = 387.5 \text{ nm}$$

8. 5 (a) 8. 4 の問題中の値より 400 nm の光のエネルギーは

$$1240/400 = 3.1 \text{ eV}$$

価電子帯の上端からこの光で励起された電子は伝導帯下端より 0.1 eV 上であったので、バンドギャップは 3.0 eV。

(b) 励起によってできたホールのうち最もエネルギーが大きいものは、伝導帯下端に電子が励起されるときに生成されるホールで、そのエネルギー位置は価電子帯上端から 0.1 eV 下である。

8. 6 Langmuir の吸着等温式(7.24)式から明らかなように、真空中と高圧触媒反応では触媒反応が起きている表面での吸着量が大きく異なる。真空装置内での触媒反応の活性試験では反応圧力が小さいため ($10^{-8} \text{ Torr} \sim 10^{-5} \text{ Torr}$), 一般に反応物の吸着被覆率が小さい。実際の高圧触媒反応は数 Torr $\sim 10^5$ Torr であるから、圧力差が 5 $\sim$ 13 桁にもなる。表面での吸着量が無視できる程小さい場合と、表面が吸着種で覆われている場合では、触媒反応の律速過程が切り替わる。例えば、白金表面での CO の酸化反応は、8.3.1 節に述べられているように、被覆率の変化によって、みかけの活性化エネルギーが変わる。このように、真空中での実験は表面素過程の詳細な解析には有用であるが、実際の触媒作用を調べるためには高圧での実験が必要である。

第9章

9. 1 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 表面での酸素吸着に対する d バンドとの混成が図 9.5 に描かれている。Ag, Au, Cu では酸素原子のピーク (-4 eV) より浅い -1~-2 eV のところに反結合性のピークが見られる。反結合性軌道にも電子が詰まるため、酸素の吸着状態は安定ではない。したがって、Ag, Au, Cu 表面での酸素の吸着エネルギーは小さい。一方、Ni, Pd, Pt では -5 ~-7 eV に大きな結合性のピークが見られる。安定な準位に電子が多数含まれることから酸素の吸着エネルギーは大きい。フェルミ準位近傍の不安定なピークは小さい。これらの結果、酸素の吸着エネルギーは大きくなる。このように吸着エネルギーは、フェルミ準位近傍のバンド構造と分子から形成される混成軌道の DOS から説明される。

9. 2 ステップエッジの原子は平坦な表面の原子に比べても配位数が小さくなるため、バンド幅は平坦面よりも狭くなる。Ni は d バンド占有率が高く、図 4.11 から、バンド幅が狭くなると d バンド重心が上方にシフトする。CO 分子 LUMO である $2\pi^*$ と d バンド重心が近いほど backdonation に相当する相互作用は大きく、反結合分子軌道の電子占有率が高くなることで結果としてステップやキンクでの CO 分子の解離も起こり易くなる。

9. 3 Pt(110)表面において、水素原子が吸着した Pt 原子は、何も吸着していない孤立した Pt 原子に較べて拡散速度が 500 倍程度大きいことがわかっている[Besenbacher et al. *Nature* **398**, 134-136 (1999)]。また、ステップエッジの原子が酸素原子や水素原子と結合してテラス上へ拡散し、酸化物や水素化物のアイランドを形成することも知られている。9.4 節で述べたような原子の輸送過程を含む反応過程が表面化合物の形成で重要である。

- 参考文献 1. T. Matsumoto et al. *Surf. Sci.* **471**, 225-245 (2001).
2. B. Herd and H. Over, *Surf. Sci.* **622**, 24-34 (2014).
3. M. Kralj et al., *Surf. Sci.* **600**, 4113-4118 (2006).
4. Q. Liu et al., *Surf. Sci.* **627**, 75-84 (2014).

9. 4 7.2.1 節で述べられているように、Cu 表面での H_2 の解離と Ni 表面での CH_4 の解離は熱的非平衡で有名な系である。Cu 表面での H_2 の解離では、解離に有効なエネルギーは、表面垂直方向の並進エネルギーである。熱的非平衡な脱離過程としては、Pt 表面での CO 酸化反応で生成する CO_2 分子などがあり、振動温度が高く、かつシャープな角度分布を示すことが知られている (図 6.20)。

9. 5 Smoluckowski 効果によって、電子は表面原子の凹凸をならすように分布する (図 9.7)。その結果、正電荷を帯びた表面原子は内部へ引き込まれ、第一層と第二層の原子層間隔はバルク内のそれよりも小さくなる。表面原子が配位数を増やそうとする変化とも見ることができる。

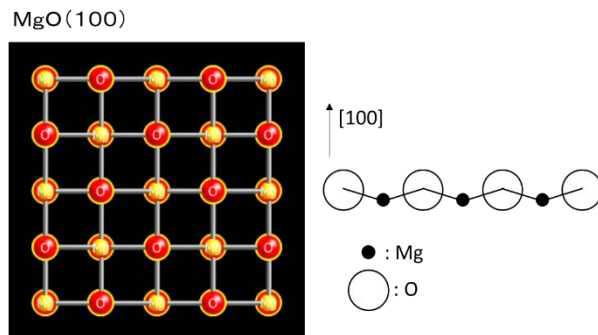
第10章

10. 1 プロピレンは Si(100)-c(4×2) 表面の非対称ダイマーに環化付加するが、メチル基を有する炭素原子は Su に結合する。

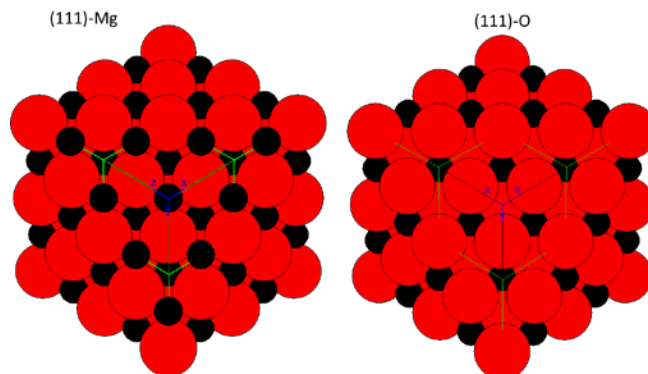
- 1 0. 2 Si(111)表面の酸化が進行すると、Si-Si 結合間に酸素原子が挿入され Si-O-Si 結合ができ、表面領域の体積が内部に比べて膨張する。

第 1 1 章

- 1 1. 1 (a) イオン半径が小さく、分極率も小さな Mg^{2+} イオンは静電引力を大きくするために結晶内部に変位し、イオン半径が大きく、分極率も大きい O^{2-} イオンは重心位置が動かずに電子雲が内部に引き込まれることで分極を起こす。



(b)



- 1 1. 2 (a) 図 11.1(b)より、ブリッジ酸素原子の下 Ti は 6 配位であるから、ブリッジ酸素が一つ抜けることで 5 配位になる (一つの酸素原子が欠損すると二つの 5 配位 Ti が生じる)。
 (b) 2つの隣合うブリッジ酸素が欠損することで、3つの Ti 原子が露出するが、両端の Ti 原子は(a)と同様に 5 配位、真ん中の Ti 原子は 4 配位となる。
- 1 1. 3 酸素欠陥が生じるとき、 O^{2-} イオンは 2つの電子を隣接する Ti^{4+} イオンに渡して Ti^{3+} となり、酸素は中性原子として抜ける。この状況は、4 族の Si の結晶中に電子を余剰にもつ P 原子が不純物として含まれる場合と同様で、n 型半導体となる。価電子帯と伝導帯とのバンドギャップ内で、価電子帯の下端付近に不純物 Ti^{3+} のエネルギー準位が生じる。ここにトラップされる電子は熱エネルギーで伝導帯に励起されることで伝導キャリアとなり、酸素欠陥のないときにはほとんど電流の流れない TiO_2 も導電性をもつようになる。

1 1 . 4

$$\gamma = \Delta H_c \frac{Z_s}{Z} N_s$$

$$(a) \quad \gamma(111) = 375 \times \frac{3}{12} \times \frac{1.5 \times 10^{19}}{6.0 \times 10^{23}} = 23.4 \times 10^{-4} \text{ kJ m}^{-2} \\ = 2.3 \text{ J m}^{-2}$$

$$(b) \quad \gamma(100) = 375 \times \frac{4}{12} \times \frac{1.5 \times 10^{19}}{6.0 \times 10^{23}} \times \frac{2}{\sqrt{3}} \text{ kJ m}^{-2} \\ = \gamma(111) \times \frac{2}{3} \sqrt{3} = 2.7 \text{ J m}^{-2}$$

(c) Pd の低指数面の表面エネルギーの方がアルミナとの界面エネルギーより小さいから，なるべく界面を減らした方が得．つまり，Pd 微粒子は球形になってアルミナとは接しない方が得．

第 1 2 章

1 2 . 1 fcc(111)面では，表面第一層原子は最密充填構造をとり，原子間距離は $a/\sqrt{2}$ (a :格子定数)である。
($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° で吸着する S 原子間の距離は $a\sqrt{3}/\sqrt{2} = 0.500 \text{ nm}$ ．その半分の 0.250 nm に比べて S 原子の van der Waals 半径 0.180 nm は小さい．よって，S 原子が最密充填するほど詰まっているわけではないことが分かる．

1 2 . 2 反応分子の吸着という観点で考えると，モノメタル表面は吸着する金属原子が 1 種類で，直接吸着する金属原子に配位する金属原子の種類も変わらない (数はステップなどの表面の構造欠陥位置では変わる)．バイメタルでは吸着する金属原子が 2 種類あり，直接吸着する金属原子に配位する金属は，2 種類の金属原子の様々な配置の組み合わせがあり得る．それに従って反応分子の吸着エネルギーが異なる．反応分子が反応するときも，バイメタルの場合には，2 種類の金属原子が同時に関わることもあり得る点でモノメタルとは異なる．

1 2 . 3 平坦な担体上に担持されている場合には，STM や AFM などの SPM によって粒径や高さ，分散の程度が評価できる (図 11.3, 11.7 など参照)．(ただし，ナノ粒子やクラスターは探針先端の直径と同程度またはそれ以下となるため，高さ情報は正しいが，粒径は真の値より大きく計測されるので，補正が必要となる)．しかし，SPM は平坦な試料でない場合には適用できない．
平坦さに関係なく，しかも結晶内の原子配列や露出面の解析をするのに透過電子顕微鏡(TEM)が使用される (図 3.6(b)など参照)．