

目 次

まえがき	田丸 謙二	i
固体表面の測定法の名称と略語表.....		並

第 I 編 理 論

1. 固体表面	吉森 昭夫	3
1. はじめに		3
1・1 断熱近似		3
1・2 電子系の運動		4
1・3 表面の電子状態		4
2. 緩 和		5
3. 再構成		6
3・1 表面格子の単位胞		7
3・2 W(100) 表面		7
3・3 Si(111)(7×7) 再構成表面		8
a) 格子ガス模型		9
b) 格子ガス模型の基底状態		10
3・4 Si(111)(2×1) 再構成		11
3・5 表面再構成の機構		12
4. 吸 収		14
4・1 Newns-Anderson 模型		14
4・2 吸着系の秩序状態		16
5. おわりに		17
文 献		18
2. 表面における動的過程	塙田 捷	21
1. はじめに		21
2. 解離吸着の機構		22

3.	表面における原子・分子の動力学	25
3.1	ストキャスティック・トラジェクトリー法.....	25
3.2	エネルギー散逸を支配するもの.....	26
4.	電子移動を含む動的現象.....	28
4.1	半古典近似.....	28
4.2	媒質との結合効果.....	30
4.3	半古典近似の限界.....	32
5.	固体表面の電子励起	33
5.1	Si(100)2×1 面上のアルカリ金属鎖のオーバーレイヤー・プラズモン.....	34
5.2	金属表面上の希ガスの励起スペクトル.....	35
6.	おわりに.....	37
	文 献	37

第II編 実 驗

3.	低速電子線回折および反射高速電子線回折	村田 好正・井野 正三.....41
1.	低速電子線回折(LEED)	41
1.1	はじめに.....	41
1.2	LEED の補助的利用	41
1.3	2次元格子の形、大きさの決定と表面現象.....	43
1.4	表面構造解析.....	46
1.5	おわりに.....	47
2.	反射高速電子線回折(RHEED)	48
2.1	序論.....	48
2.2	逆格子とエワルド球.....	48
2.3	表面超構造と相転移.....	50
2.4	逆格子ロッドの強度測定.....	51
	文 献	53
4.	光電子分光およびオージェ電子分光、非弾性電子トンネル スペクトロスコピー	池田 重良.....55
1.	はじめに.....	55

2. 光電子分光(PES)	55
2・1 光電子の測定.....	56
2・2 紫外光電子分光 (UPS)	59
2・3 固体表面の UPS	60
2・4 固体表面吸着種の UPS	64
2・5 X線光電子スペクトル (XPS)	67
2・6 表面吸着反応と XPS	71
2・7 光電子による表面構造の解析——光電子散乱スペクトル.....	72
a) 波長変化法.....	72
b) 脱出角度変化法.....	73
2・8 光電分子光法による定量分析.....	74
3. オージュ電子分光(AES).....	75
3・1 オージュ電子.....	75
3・2 AES の測定装置	76
3・3 表面元素分析法.....	77
3・4 オージュ信号の化学情報.....	79
4. 非弾性電子トンネルスペクトロスコピー(IETS)	82
4・1 原理.....	82
4・2 測定法.....	83
4・3 吸着種の IET スペクトル.....	84
4・4 吸着種の反応の研究.....	85
4・5 触媒研究への応用.....	85
文 献	86
5. 広域X線吸収微細構造と表面広域X線吸収微細構造.....黒田 晴雄.....	89
1. 広域X線吸収微細構造 (EXAFS) の原理	89
2. EXAFS の測定	91
3. 担持触媒の研究例	92
4. 表面 EXAFS の原理	95
5. SEXAFSの測定.....	97
6. SEXAFS の応用例	98
7. おわりに.....	99
文 献	100

6. 高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS)	
——吸着種の表面振動	恩地 勝… 101
1. はじめに.....	101
2. HREELS 装置について	102
3. HREELS 表面振動分光による成果.....	104
3・1 吸着粒子の伸縮振動数における $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3 > \nu_4$ 則.....	105
3・2 吸着分子の結合エネルギーの測定.....	108
3・3 表面における吸着分子の解離・非解離状態.....	109
3・4 遷移金属单結晶表面における炭化水素の吸着状態と反応.....	111
a) Rh と Pt 表面における吸着アルケン類の表面化学結合.....	111
b) Pt(111) 表面の C_2H_4 吸着状態の温度変化.....	113
c) Pt(111) 表面上の C_2H_2 (アセチレン) 吸着状態の温度変化.....	113
d) 遷移金属表面における炭化水素吸着結合と電子的因子.....	114
e) この分野における将来の課題.....	115
4. HREELS 表面振動分光による表面化学種分析における注意事項.....	116
5. HREELS 振動分光の発展の動向.....	116
5・1 電子光学系の改良.....	116
5・2 検出系の改良 (時間分解にむけて)	117
5・3 簡単な付加的装置としての EELS 装置の開発.....	117
文 献	118
7. ペニンゲイオン化電子分光法	原田 義也… 121
1. はじめに.....	121
2. 実験法	121
3. PIES の特徴.....	123
4. 固体表面の PIES	127
5. まとめ	131
文 献	132
8. 赤外分光法およびラマン法	大西 孝治… 133
1. はじめに.....	133

2. FT-IR 法	134
3. IR に応用される測定法	135
4. IR 法から得られる情報	135
5. IR 法による触媒研究	135
5・1 触媒表面自体の研究.....	135
5・2 吸着種の研究.....	137
6. IR-RAS 法による表面研究.....	140
7. ラマン法による研究	142
文 献	143
 9. 電子顕微鏡	市ノ川竹男・八木 克道… 145
1. 表面電子顕微鏡	145
2. 透過型電子顕微鏡 (CTEM)	145
2・1 観察方法.....	146
2・2 観察技術.....	146
a) 真空.....	146
b) 清浄表面作製技術——電顕内試料処理技術.....	147
2・3 透過法による観察.....	147
a) 表面構造の解析.....	147
b) 動的観察.....	150
2・4 反射法による観察.....	150
a) 反射像におけるコントラスト.....	150
b) 反射像で観察されるもの.....	151
c) 動的観察.....	152
d) 反射電顕法の応用.....	153
2・5 CTEM と表面分析——今後の課題	153
3. 走査型電子顕微鏡 (SEM)	153
3・1 原理.....	153
3・2 装置.....	154
3・3 応用.....	157
a) 2次電子像.....	157
b) 局所分析.....	160
4. 光電子放射電子顕微鏡	163

4・1 原理	163	
4・2 装置	164	
a) Turner らの光電子放射顕微鏡	164	
b) 電子レンズを用いた光電子放射顕微鏡	165	
4・3 応用	166	
5. 低エネルギー反射電子顕微鏡 (LEERM)	168	
5・1 原理	168	
5・2 装置	169	
5・3 応用	170	
文 献	171	
10. イオンを用いる表面解析	菊田 惺志・泉 弘一	173
1. はじめに	173	
2. イオン散乱分光法	174	
2・1 散乱のメカニズム	174	
a) 2体衝突モデル	174	
b) 鎖状モデル	175	
c) 中性化過程	176	
2・2 イオン散乱分光装置	179	
2・3 表面組成分析への応用	180	
a) 表面の元素の同定	180	
b) 表面組成の分析	181	
2・4 表面構造解析への応用	181	
a) シャドウイング効果の利用	181	
b) 多重散乱の利用	185	
3. Rutherford 散乱分光法	186	
4. 2次イオン質量分析法	187	
文 献	188	
11. 分子線を用いる表面の研究	楠 熱	191
1. 実験法	191	
2. 分子線回折と表面構造	192	
3. 非弾性散乱と表面振動	194	

4. 散乱分子の状態とエネルギー移動	196
5. 吸着と脱離	197
6. 表面化学反応	198
文 献	202
 12. アトムプローブ質量分析器によるガス表面相互作用の研究	
..... 西川 治	205
1. はじめに	205
2. FEM と FIM の構造と原理	205
3. 電界蒸発	207
4. アトムプローブ質量分析器	208
5. 水素の物理吸着と化学吸着	210
6. CO と CH ₃ OD の吸着	213
7. おわりに	214
文 献	215
 13. 電子スピニ共鳴(ESR) および核磁気共鳴(NMR) による 固体表面での動的過程の研究	
..... 塩谷 優	217
1. はじめに	217
2. 磁気共鳴(ESR, NMR) と分子運動	218
3. ESR による研究	219
3・1 g 値の異方性と分子運動	219
3・2 g 値および hfs の異方性と分子運動	221
3・3 その他の研究	223
4. NMR による研究	223
4・1 ¹³ C-化学シフトと分子運動	223
a) 化学シフト	223
b) 木炭に吸着したベンゼン系の研究	223
c) ZSM-5 ゼオライトに吸着されたキシレンの ¹³ C-NMR	224
d) その他の研究	226
4・2 D-NMR と分子運動	226

a) 電気四重極分裂.....	226
b) アルミナに吸着されたベンゼン- <i>d</i> ₆ の D-NMR.....	227
c) その他の研究.....	228
4・3 並進拡散運動.....	228
5. おわりに.....	228
文 献	228

14. 升温脱離 (TD), 升温反応 (TPR) および熱分析 (TA)

..... 安盛 岩雄... 231

1. はじめに.....	231
2. スペクトルの測定および解析	232
3. 研究への応用の現状	236
3・1 TPD および TPDE.....	237
3・2 TPR	239
3・3 その他の熱測定.....	240
4. 将来の発展	241
5. おわりに.....	241
文 献	241

第III編 固体表面の特性

15. 化学吸着..... 豊嶋 勇・田中 勝己・宮原孝四郎... 245

1. はじめに.....	245
2. 吸着と表面のキャラクタリゼーション	246
3. 周期表からみた化学吸着	248
4. 金属上の簡単な分子の吸着.....	252
4・1 CO の吸着.....	252
4・2 CO 吸着のKの効果.....	257
4・3 窒素の吸着.....	259
5. おわりに.....	261
文 献	261

16. 触媒反応の起こり方.....江川千佳司・田丸謙二...	265
1. はじめに.....	265
2. Pt 表面での CO 酸化反応.....	266
3. Ru 表面での NO 水素化と NH ₃ 分解反応.....	268
3.1 背景と実験方法.....	268
3.2 Ru 単結晶表面での NO 水素化反応.....	269
3.3 Ru 単結晶表面での NH ₃ 分解反応.....	271
3.4 Ru 単結晶表面の N(ad) の反応性の違い.....	274
4. W 表面での NH ₃ 分解反応	275
5. まとめ.....	277
文 献	277
17. トレーサーを用いる研究.....田中 虔一...	279
1. はじめに.....	279
2. 中間体と反応機構	279
3. 中間体と活性点の機能	287
3.1 オレフィンの異性化と水素化反応.....	288
3.2 オレフィンのメタセシス反応とホモロゲイション反応.....	293
文 献	298
18. 金属酸化物上での光触媒反応.....窪川 裕・川合 知二...	299
1. はじめに.....	299
2. 酸化物上での光触媒反応.....	299
2.1 酸化生成物のみを与える場合（光酸化反応）.....	300
2.2 酸化および還元の両生成物を与える場合.....	302
2.3 H ₂ O の分解, ΔG>0 の反応.....	303
3. 反応機構解明へのアプローチ	304
3.1 酸化物の発光と光触媒反応.....	304
3.2 光触媒表面での反応中間体.....	306
3.3 光触媒反応の動的過程.....	308
4. 光で誘起された固体表面反応研究の今後	310

文 献	310
19. 固体触媒表面のデザイン.....	岩澤 康裕… 313
1. はじめに.....	313
2. 分子触媒設計の試み	313
3. Group VI 金属触媒.....	314
3・1 モリブデン触媒.....	314
3・2 クロム触媒.....	317
4. Group VII 金属触媒.....	319
4・1 コバルト触媒.....	319
4・2 ルテニウム触媒.....	321
5. おわりに.....	323
文 献	323
20. 金属粒子の粒径制御と触媒作用	上野 晃史… 325
1. はじめに.....	325
2. アルコキシド法による粒径制御	326
2・1 アルコキシド法の概略.....	326
2・2 金属グリコキシドによる触媒調製.....	327
2・3 シリカ担持ニッケル触媒におけるニッケル粒子の粒径制御.....	328
3. 担持金属触媒の金属粒径と触媒作用	330
3・1 ニッケル粒径と反応選択性.....	330
3・2 微粒化による触媒作用の変化の原因.....	331
4. 触媒調製過程における金属原子周囲の構造変化	332
4・1 エチレングリコール中への硝酸ニッケルの溶解過程.....	333
4・2 ケイ酸エチルの添加と混合過程.....	333
4・3 加水分解過程.....	334
4・4 ゲルの乾燥過程.....	334
4・5 焼成過程.....	336
4・6 還元過程.....	336
5. まとめ	337
文 献	337

21. 複合酸化物触媒	今中 利信・山添 昇… 339
1. 表面状態と反応性	339
1・1 表面濃度変化	339
1・2 表面化合物の生成	342
1・3 表面層の挙動	343
1・4 表面酸塩基性	344
2. 表面活性種と反応中間体	345
2・1 表面活性種	346
2・2 部分酸化の活性種と活性酸素種	346
2・3 表面活性種上の反応中間体	348
3. 担体上の活性種	351
文 献	353
索 引	355