

クレジット:

UTokyo Online Education 学術俯瞰講義 2017 吉信淳

ライセンス:

利用者は、本講義資料を、教育的な目的に限ってページ単位で利用することができます。特に記載のない限り、本講義資料はページ単位でクリエイティブ・コモンズ 表示-非営利-改変禁止 ライセンスの下に提供されています。

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

本講義資料内には、東京大学が第三者より許諾を得て利用している画像等や、各種ライセンスによって提供されている画像等が含まれています。個々の画像等を本講義資料から切り離して利用することはできません。個々の画像等の利用については、それぞれの権利者の定めるところに従ってください。

現代社会における表面化学

③「原子・分子を観測し操作する」

東京大学物性研究所

吉信 淳

原子論の歴史と原子・分子の実存の確立

1808:ドルトンの原子論「科学哲学の新体系」

1811:アボガドロの法則「同一条件ではどの気体でも同じ体積の中に同数の分子を含む」

1827:ブラウン運動の発見

1860:マクスウェルの気体分子運動論

1877:ボルツマンによるエントロピーの定義

1883:マッハ「歴史的-批判的に見た力学の発展」で原子論を否定

1897:J. J. トムソンによる電子の発見

1900:プランクがエネルギー量子を導入

1902:ギブスが統計力学を定式化

1905:アインシュタインのブラウン運動理論→アボガドロ数の見積もりを実験家に要請

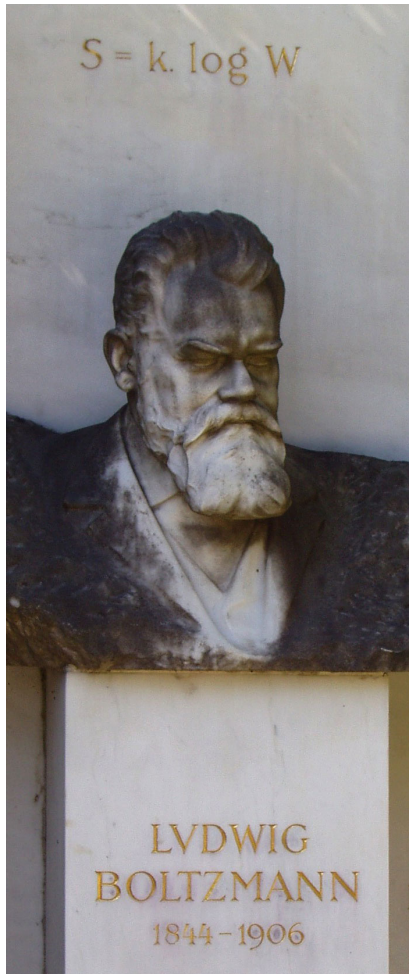
1906:スモルコフスキーのブラウン運動理論

1906:ボルツマン自殺

1908:ペラン沈降平衡の実験でアインシュタイン理論を検証し、アボガドロ数を見積もる。

1913:ペラン「原子」出版

Ludwig Eduard Boltzmann (1844- 1906)



ジェームズ・クラーク・マクスウェルらに続いて気体分子運動論を研究し、さらに分子運動論から熱力学的な性質を説明する統計力学を創始。

1872 H定理により熱現象の不可逆性(エントロピー増大)を証明。

1873 ウィーン大学数学教授

1876 グラーツ大学実験物理学教授

1877 ボルツマンの関係式(原理)、 $S = k_B \ln W$ を導く。上式における比例定数 k_B はボルツマン定数と呼ばれている。

1884 シュテファン=ボルツマンの法則

1887 グラーツ大学学長

1890 ミュンヘン大学理論物理学教授

1894 ウィーン大学理論物理学教授

1900 ライプツィヒ大学教授、

1902 ウィーン大学理論物理学教授

原子論は当時の科学界ではまだ十分に受け入れられておらず、原子の存在を否定するエルンスト・マッハやヴィルヘルム・オストワルトらと対立し、激しい論争を繰り広げた。

1906 晩年は双極性障害に苦しみ、アドリア海に面した保養地ドゥイーノで静養中に自殺した。

Photo by Daderot, from Wikipedia Commons
ref.20180219

https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AB%E3%83%BC%E3%83%88%E3%83%B4%E3%82%A3%E3%83%83%E3%83%92%E3%83%BB%E3%83%9C%E3%83%AB%E3%83%84%E3%83%9E%E3%83%B3#/media/File:Zen tralfriedhof_Vienna_-_Boltzmann.JPG
CC BY-SA 3.0

Jean Perrin (1870–1942)

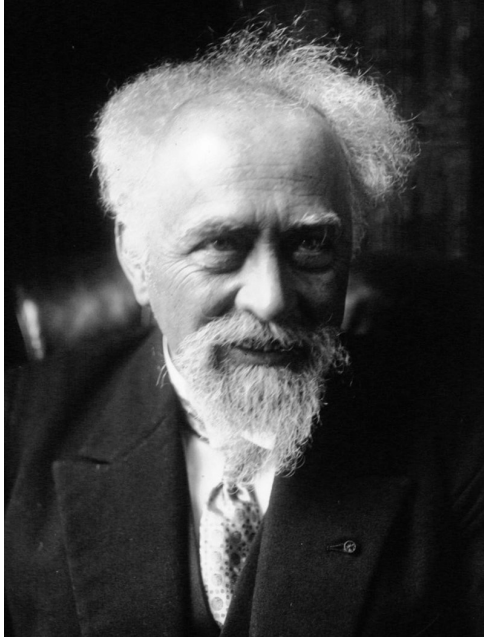


Photo from Wikipedia

- 1890年代 陰極線の研究
- 1901 原子モデル提案
- 1908–1910 ブラウン運動の研究
- 1913 「原子」出版:「原子論対エネルギー一元論論争」に終止符
- 1910–1930 パリ大学教授
- 1926 ノーベル物理学賞受賞
- 1936 第一次人民戦線内閣の科学研究庁長官
国立科学研究組織(CNRS)を創立
- 1941 ナチス・ドイツによるフランス占領のためアメリカへ亡命
- 1942 ニューヨークで客死

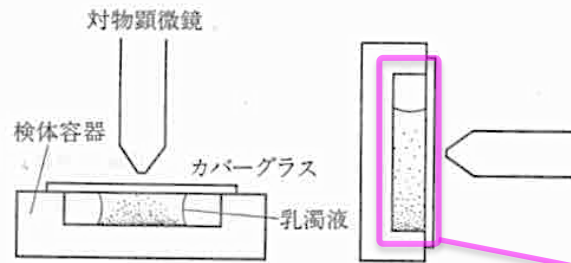
The Nobel Prize in Physics

1926 was awarded to Jean Perrin "for his work on the discontinuous structure of matter, and especially for his discovery of sedimentation equilibrium".

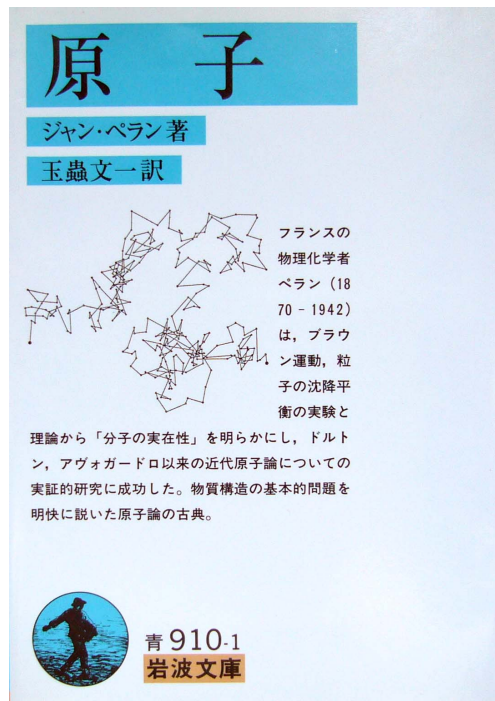
「原子論は勝利を得た。近ごろまでなお数の多かった反対者もついに征服され、久しい間疑いもなく正当と見られ、また有用であった反対論も一つ一つと捨て去るに至った。」

ペラン「原子」(玉蟲文一訳)より

ペランの沈降平衡の実験とアボガドロ数の見積もり



第 5 図



第 6 図

結 論

119—種々の測定の合致—

この研究の終局に際してもしわれわれが分子の大きさを示した種々の異なる現象の上に一見を投ずるならば、われわれは結局次の表を作成することになるであろう*。

観測された現象		$N/10^{22}$	
気体の粘性率(ファン・デル・ワールスの式)		62	
ブラウン運動	{	粒子の分布	68.3
		変位	68.8
		回転	65
		拡散	69
分子の不規則な分布	{	臨界乳光	75
		空の青色	60
黒体のスペクトル		64	
球体の電荷(気体中)		68	
放射能	{	放射体の電荷	62.5
		発生するヘリウム	64
		失われるラジウム	71
		放射されるエネルギー	60

“われわれは、こんなにも違った諸現象からこのように精密な一致を得た奇跡の前に賞嘆しないではいられない。…分子の実在に対して極めて近い確実性をもってその真実性を与えるものである。”

ペラン「原子」(玉蟲文一訳)より

酸化物に担持された金属触媒の電子顕微鏡写真

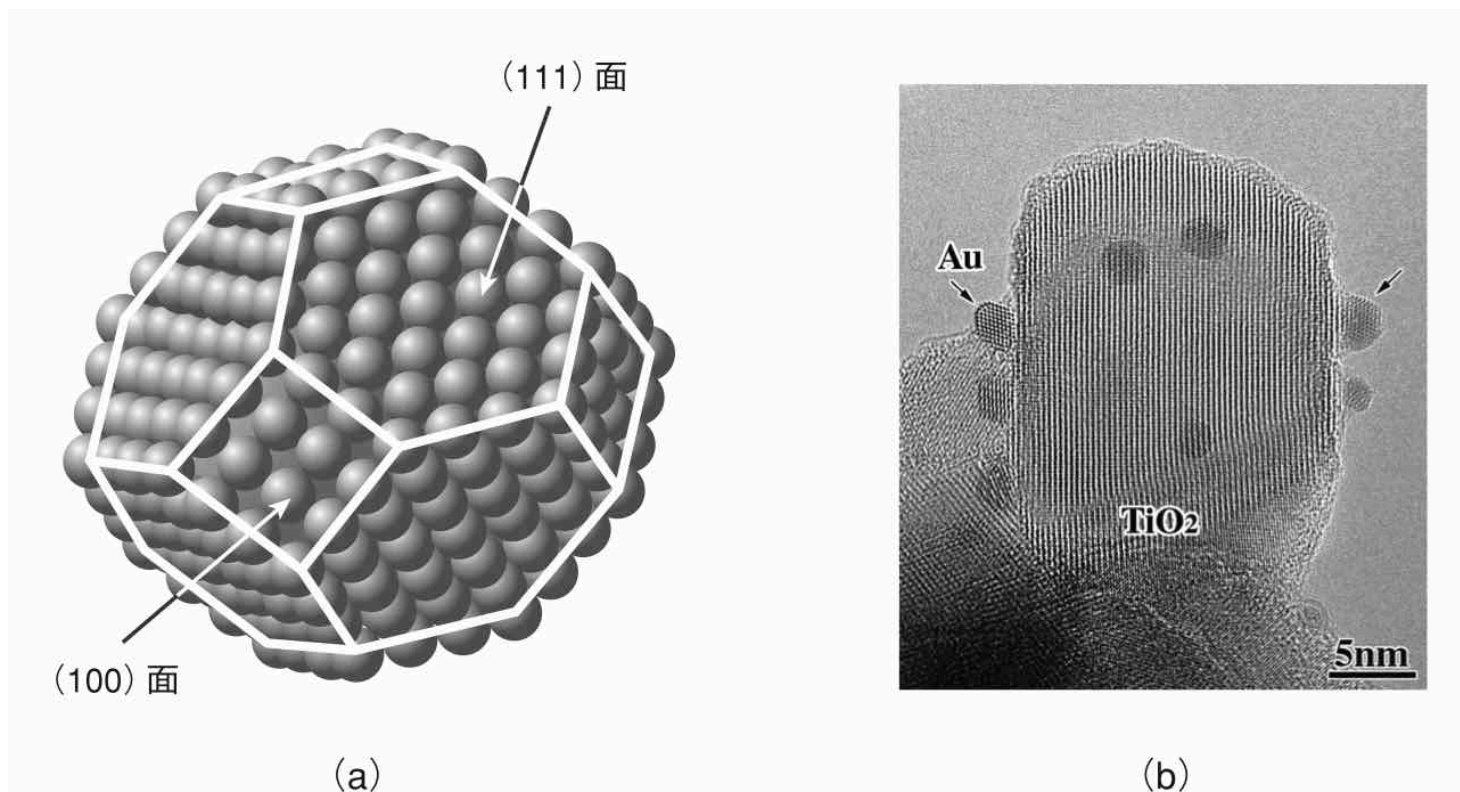


図 3.6 面心立方格子の金属微粒子の典型的構造

(b)は TiO₂ 上に担持された Au 微粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真. 低指数面が露出していることがわかる. [(独)産業技術総合研究所 秋田知樹博士のご厚意による]

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

p21 図3.6 面心立方格子の金属微粒子の典型的構造

単結晶表面の方位の記述法

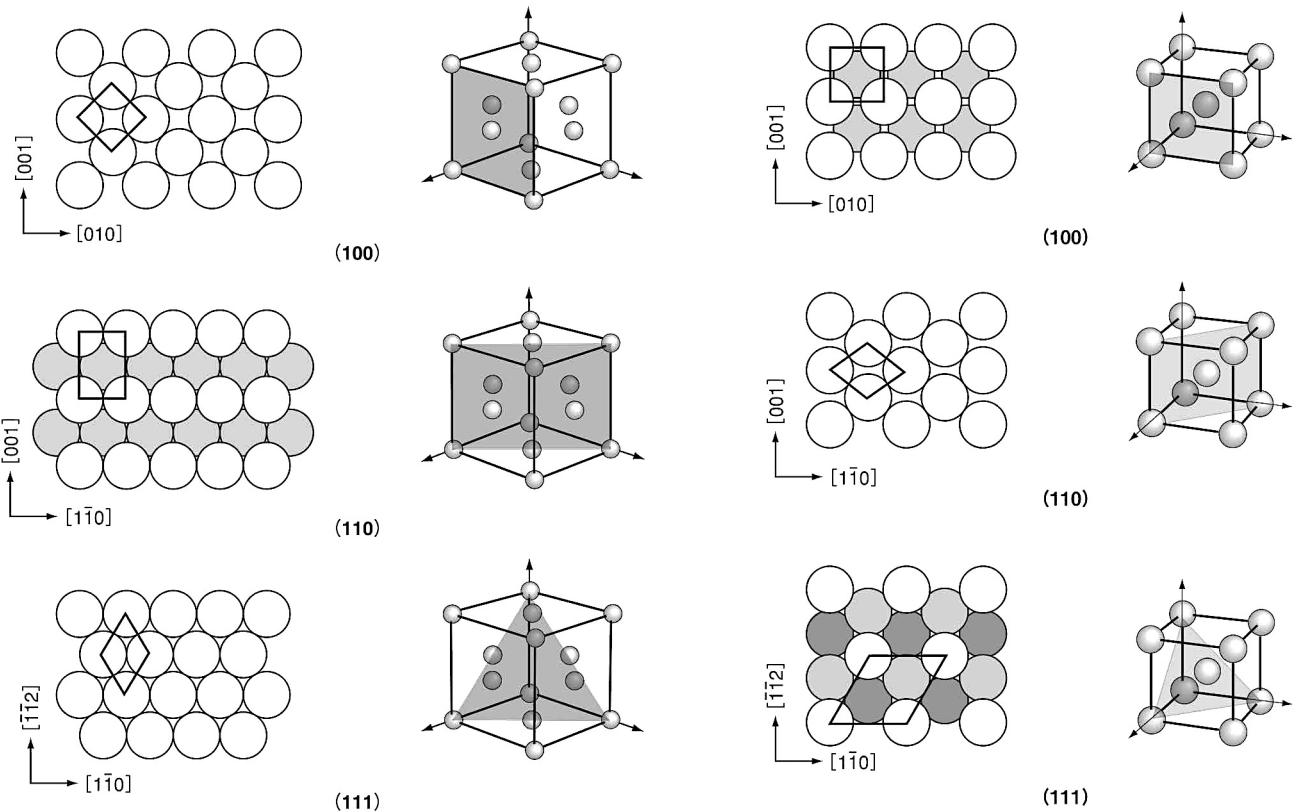
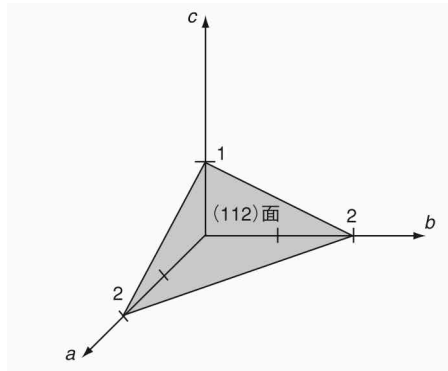
岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

p18、図3.2 Miller指数

p19、図3.3 体心立方格子の低指数面

p20、図3.4 面心立方格子の低指数面



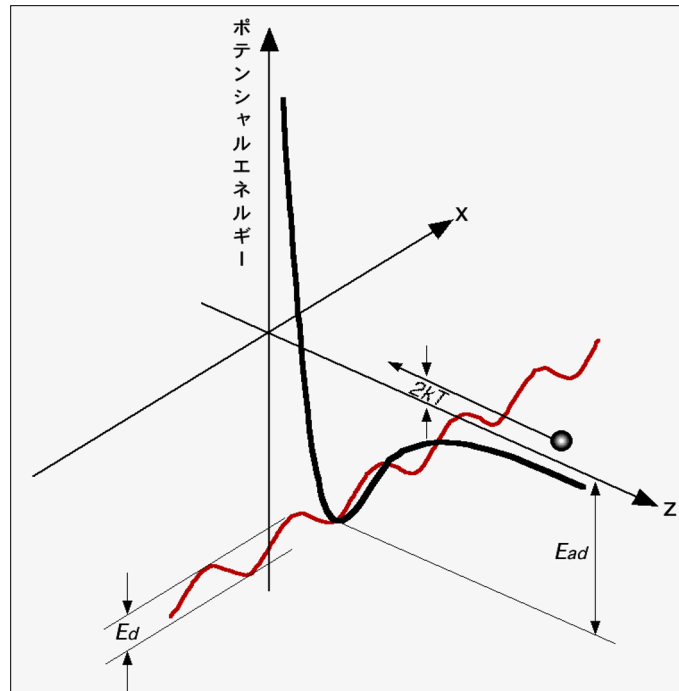
ミラー指数

面心立方格子の低指数面

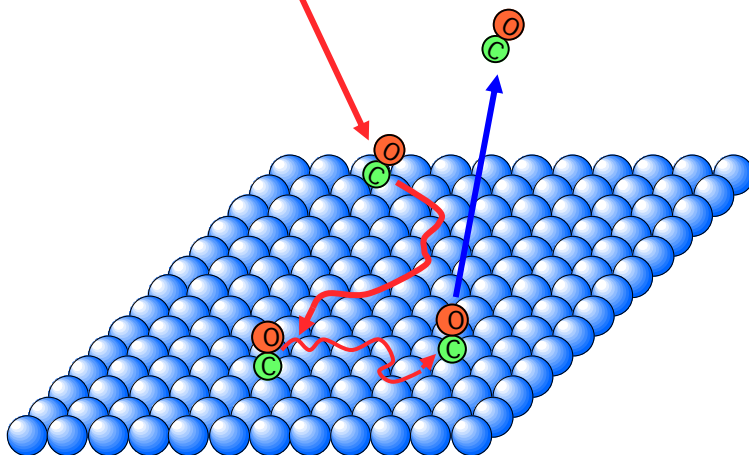
体心立方格子の低指数面

気体分子の表面への入射と吸着

Incidence and adsorption of a molecule at a surface



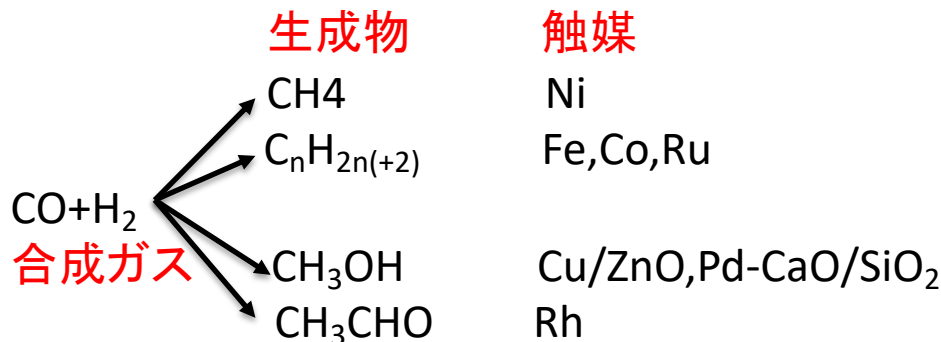
- ①気体分子の入射
(Incidence of a molecule)
- ②表面との衝突
(Collision with a surface)
- ③表面上の過渡的拡散
(Transient diffusion)
- ④表面サイトへの吸着
(Adsorption)
- ⑤表面の熱的拡散
(Thermal diffusion on a surface)
- ⑥表面からの脱離
(Desorption)



これらの素過程は以下で重要な役割を果たす

- ・薄膜成長 (thin film growth)
- ・表面反応 (surface reaction)
- ・摩擦 (friction)
- ・原子・分子操作 (atom/molecule manipulation)

合成ガス(CO+H₂)からの化成品



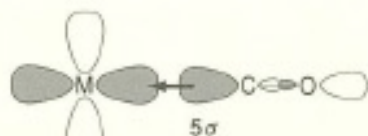
R. Prins, A. Wang, X. Li, "Introduction to Heterogeneous Catalysis"
(World Scientific, 2016) p12、fig.1.6を元に作成

触媒を使うと合成ガス(CO+H₂)から、メタン、炭化水素、メタノール、アセトアルデヒドなど様々な化成品を合成することができる。



触媒において金属表面とCOの相互作用は重要！

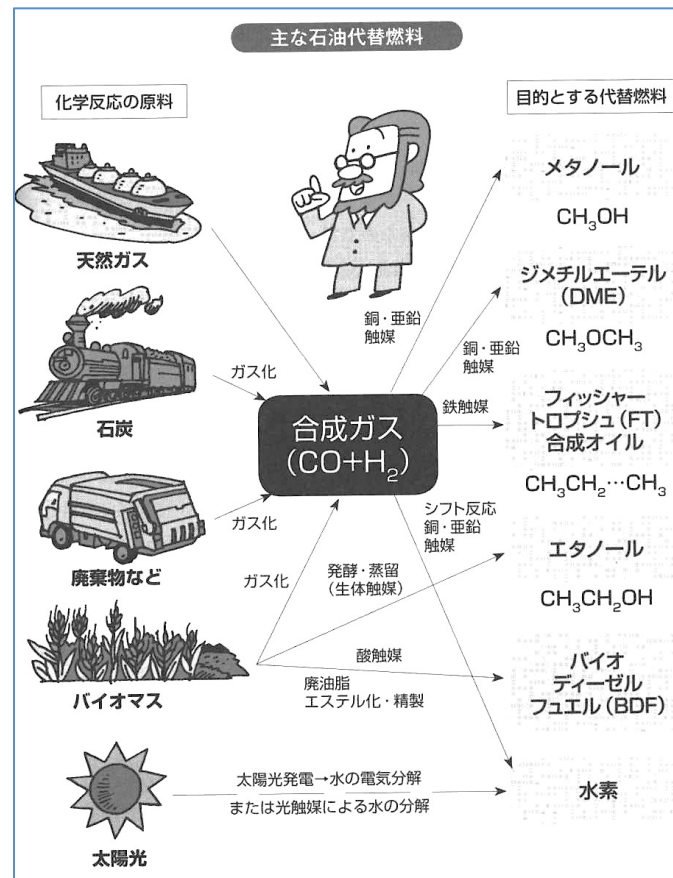
(a)



COのHOMO: 5σ軌道



COのLUMO 2π*軌道



触媒学会編『よくわかる工業触媒』(日刊工業新聞社、2014年)
p9 触媒機能の3つの要件

→ **メタルカルボニルの結合:**
炭素が金属に向く

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)
<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>
P65 図5.4 フロンティア軌道相互作用の例

CO分子と遷移金属表面の相互作用

The interaction between CO and a transition metal surface

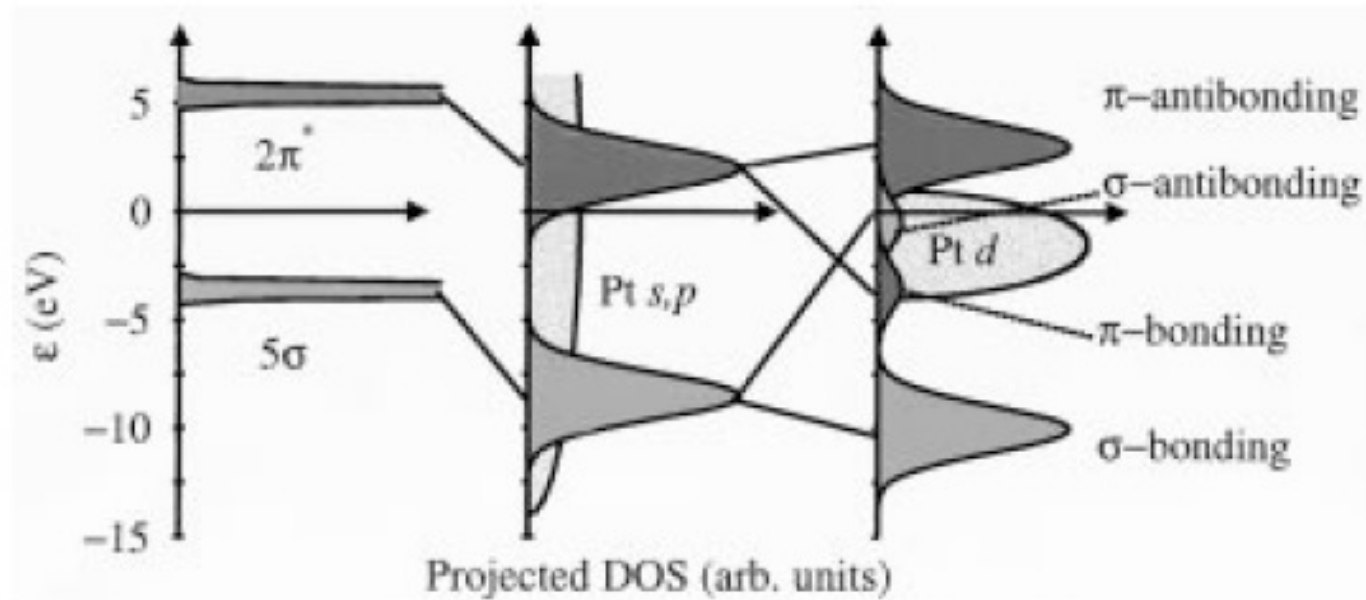


Figure 4. Schematic illustration of the two-step model for CO adsorption on a transition metal surface.

Projected density of states

Discrete MO levels are shifted, broadened and sometimes split.

By the interaction with metal bands, the discrete MO levels are broadened and sometimes split into two levels (bonding/antibonding).

B. Hammer O.H. Nielsen J.K. Nørskov

Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces

Catalysis Letters, 46, 1997

<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1019073208575#copyrightInformation>

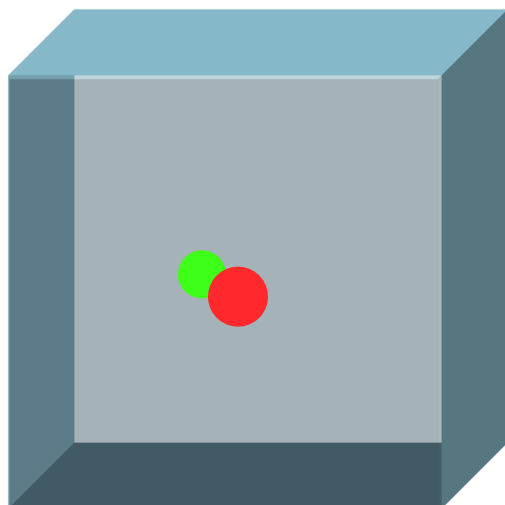
Figure 4. Schematic illustration of the two-step model for CO adsorption on a transition metal surface.

運動の自由度: 自由分子 vs 吸着分子

自由分子

3次元

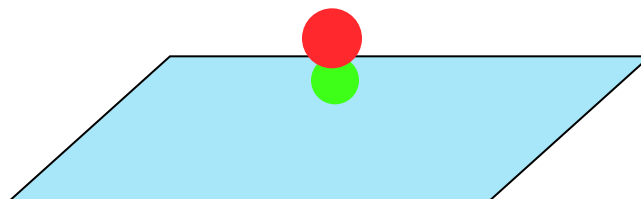
Free orientation



吸着分子

2次元

Restricted orientation



- 並進運動: 3
- 回転運動: 3 or 2
- 分子内振動

- 分子内振動
 - 束縛並進
 - 束縛回転
- } 振動である

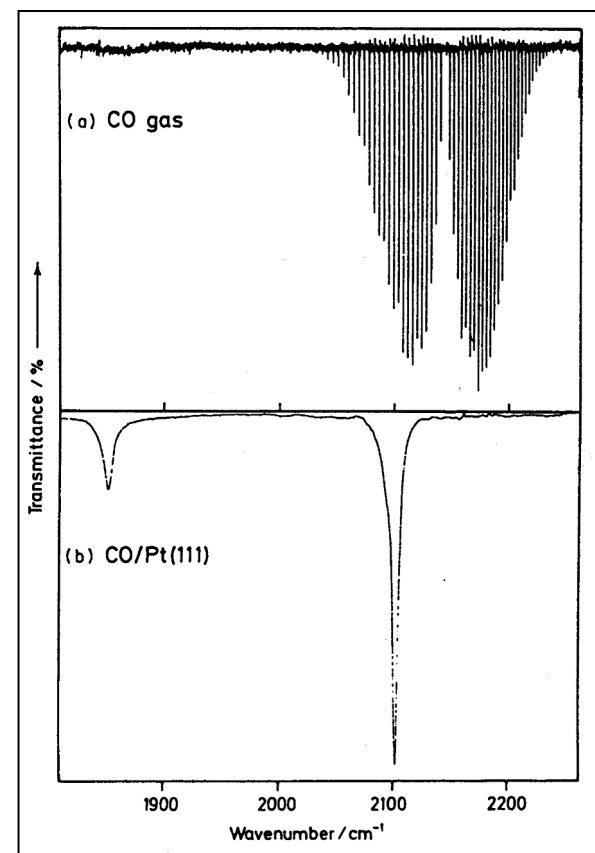
N原子分子の場合の
分子内振動の数

直線分子: $3N-5$

非直線分子: $3N-6$

吸着分子の動的過程を記述する
ためには振動分光が重要

IR spectra

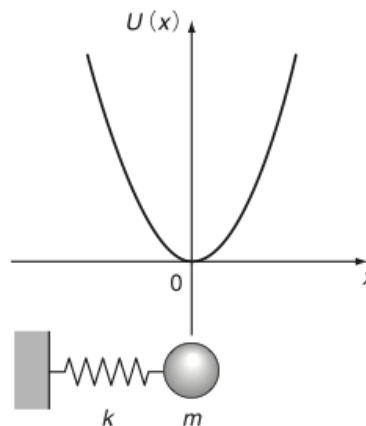


Spectroscopy of Surfaces(Advances in spectroscopy
16), Wiliy, 1988
Chapter8 INFRARED REFLECTION-ABSORPTION
SPECTROSCOPY OF ADSORED MOLECULES(pp413-483)
p417 Fig2

調和振動=単振動(一般論)

$$U(x) = \frac{1}{2}x^2$$

$$F(x) = -\frac{dU}{dx} = -kx$$



$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0}$$

図 6.1 質量 m の質点が力の定数 k のバネで束縛されている場合のポテンシャルエネルギー曲線 $U(x)$

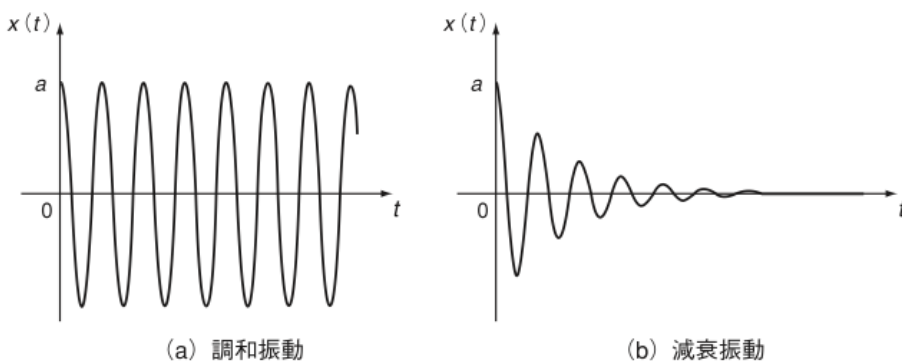


図 6.2 振動の振幅の変化

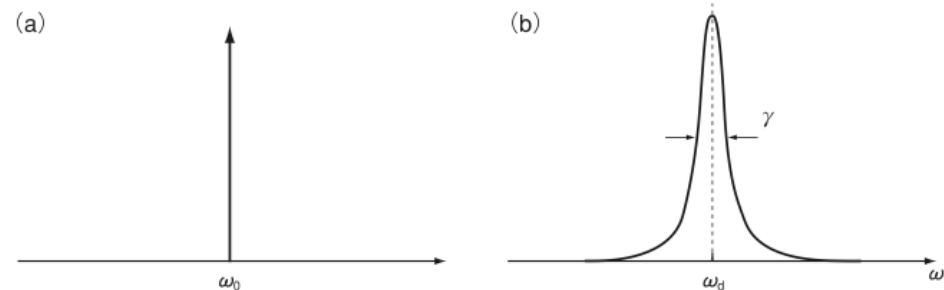


図 6.3 いろいろな振動のスペクトル

(a) 調和振動におけるデルタ関数, (b) 減衰振動における Lorentz 型関数.

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega_0^2 x - 2\gamma \frac{dx}{dt}$$

弱い摩擦の場合 $\rightarrow \omega_d = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』
(化学同人、2010年)

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

p74 図6.1 質量 m の質点が力の定数 k のバネで束縛されている
場合のポテンシャルエネルギー曲線 $U(x)$

p75 図6.2 振動の振幅の変化

p76 図6.3 いろいろな振動のスペクトル

表面束縛原子と2原子分子

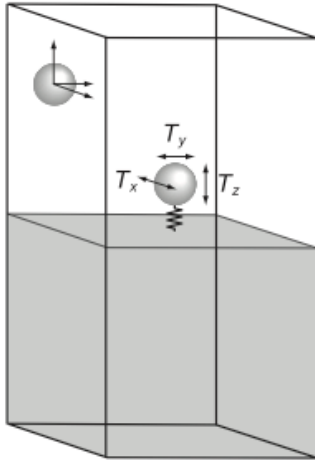


図 6.6 固体表面に束縛された原子の三つの振動モード

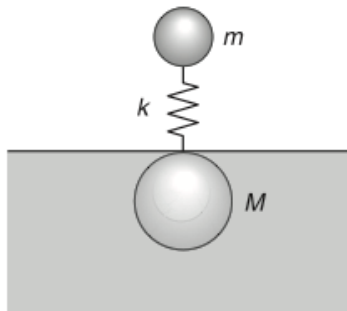


図 6.5 質量 m の原子が質量 M の表面原子に吸着したモデル

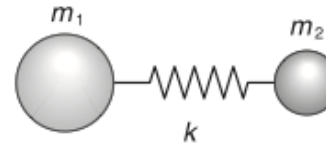


図 6.4 二原子分子の力学的モデル

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』
(化学同人、2010年)

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

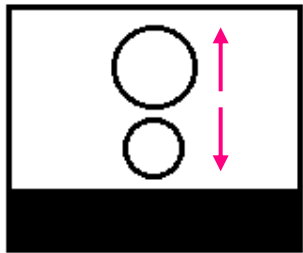
p76 図6.4 二原子分子の力学的モデル

p77 図6.5 質量 m の原子が質量 M の表面原子に吸着したモデル

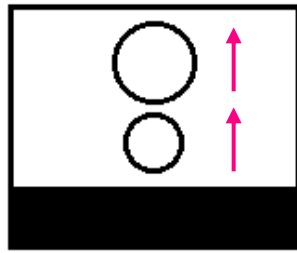
p78 図6.6 固体表面に束縛された原子の三つの振動モード

吸着した二原子分子の分子内振動と束縛振動

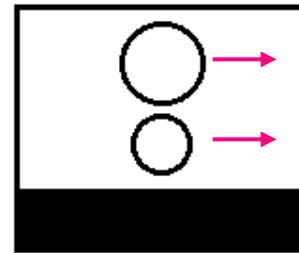
分子内伸縮振動
Internal vibration



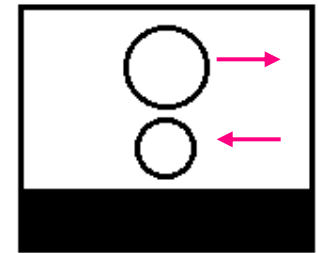
束縛並進運動
Hindered translation
(surface normal)
S mode



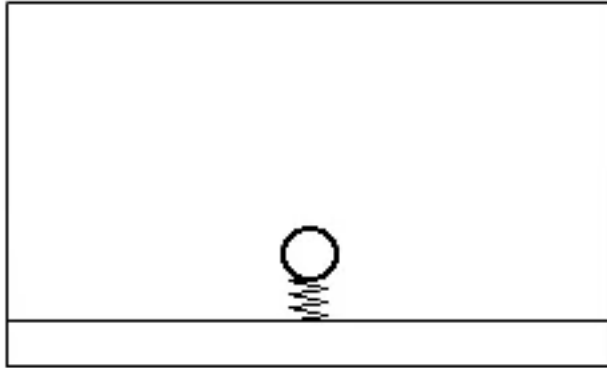
束縛並進運動
Hindered translation
(surface parallel)
T mode



束縛回転運動
Hindered rotation
R mode



High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)



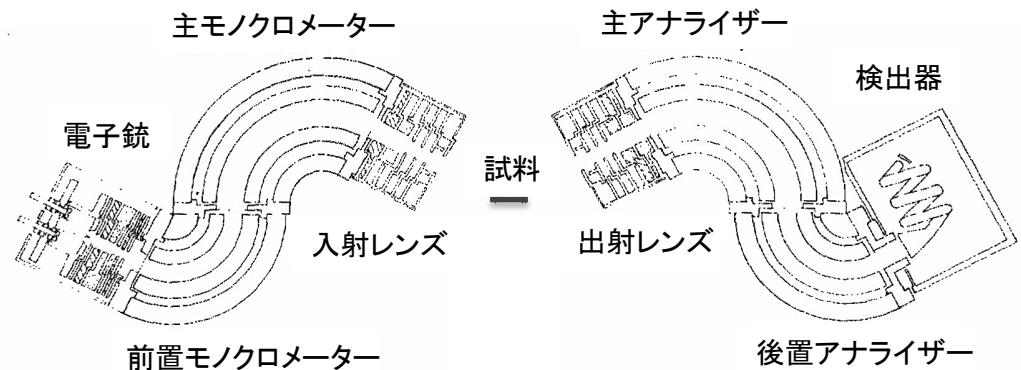
- An incident electron with a monochromatic energy.
- The interaction between an electron and a vibration.
- Excitation of a vibrational mode.
- The energy loss of a scattered electron occurs.

Energy conservation

$$E_{in} - E_{out} = h\omega$$

Momentum conservation (surface parallel)

$$\vec{k}_{//}^{in} - \vec{k}_{//}^{out} = \vec{q}_{//}$$



HREELS装置図

Nishijima et al. "Double-pass high-resolution vibrational electron energy loss spectrometer", Rev. of Sci. Instr. 58 (1981)307.fig1より引用
<https://aip.scitation.org/doi/citedby/10.1063/1.1139654>

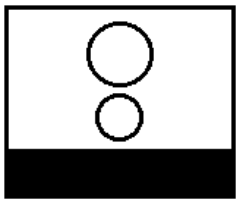
The relation between surface vibration and its momentum transfer

i. e., **the dispersion relation** is obtained.

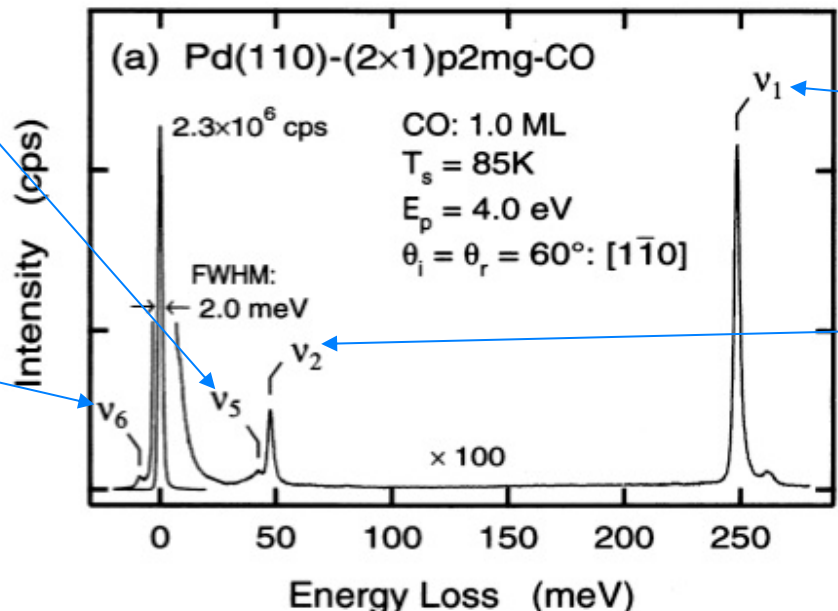
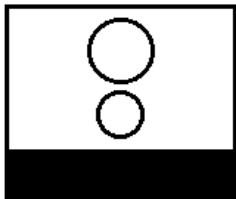
HREELS of CO on Pd(110)

table1
fig2(a)

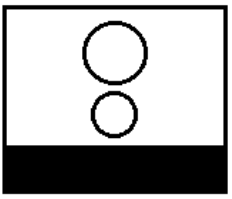
v5 : hindered rotation



v6 : hindered translation; x



v1 : CO stretching



v2 : hindered translation; z

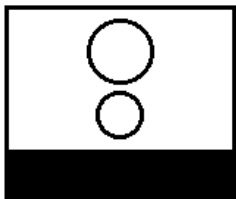


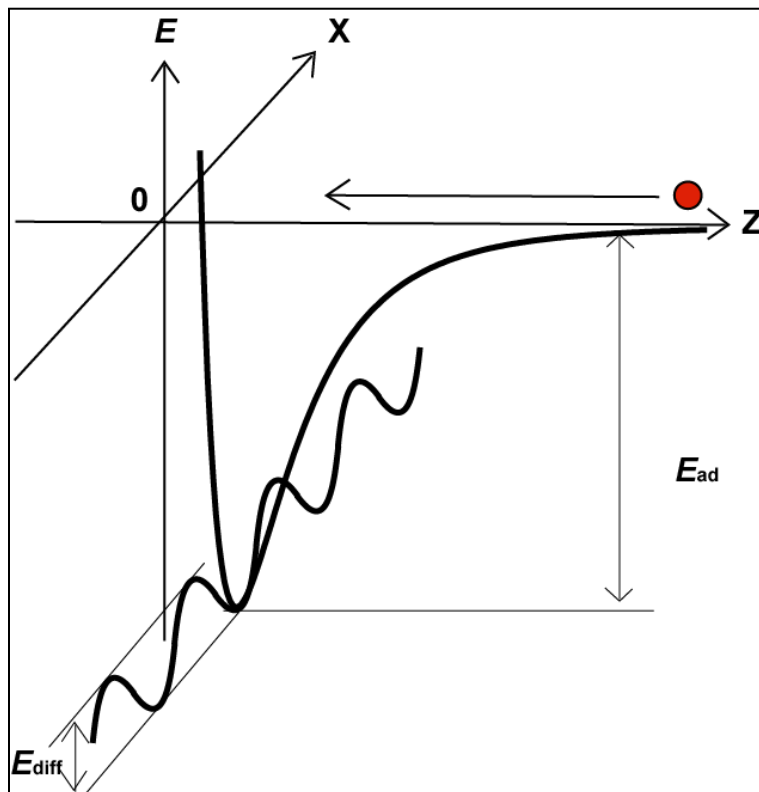
Table 1
Observed vibrational frequencies of bridge CO on metal surfaces. The vibrational energy is described in meV

	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆
c(4 × 2)-CO on Pt(111)	229.4 ^a	47.1 ^a	10.0 ^b	—	44.6 ^a	8.0 ^b
CO on Ni(100)	239.5 ^c	44.5 ^c	—	81.5 ^c	—	4.2 ^d
(2 × 1)p2mg-CO on Ni(110)	246.0 ^e	52.3 ^e	—	—	47.7 ^e	7.5 ^f
p(4√2 × √2)R45°-CO on Pd(110)	246.0 ^g	42 ^g , 35 ^g	—	—	51 ^g	—
(2 × 1)p2mg-CO on Pd(110)	248.4 ^h	47.5 ^h	≈ 25 ^h	≈ 53 ^h	42.0 ^h	8.6 ^h

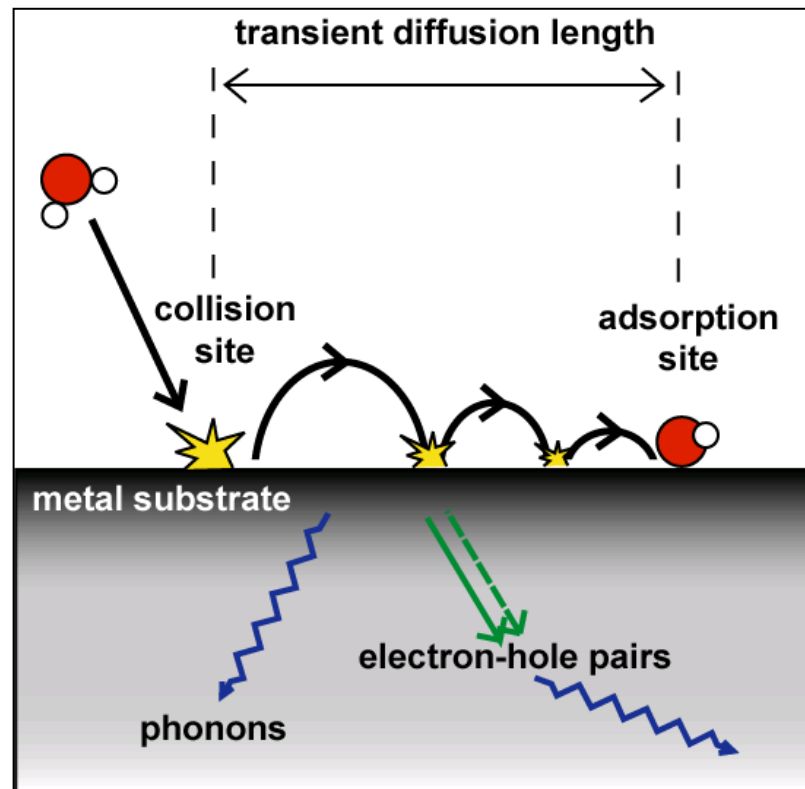
表面への分子の入射とエネルギー散逸

Energy dissipation upon adsorption

吸着ポテンシャルにおける吸着過程



分子＝表面衝突におけるエネルギー散逸



吸着ダイナミクス: 分子動力学シミュレーション

Adsorption dynamics by MD simulation

異核二原子分子CO/Pt(111)

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しまし
た

異核二元分子衝突グラフ

G.D.Billing

Inelastic scattering and chemisorption

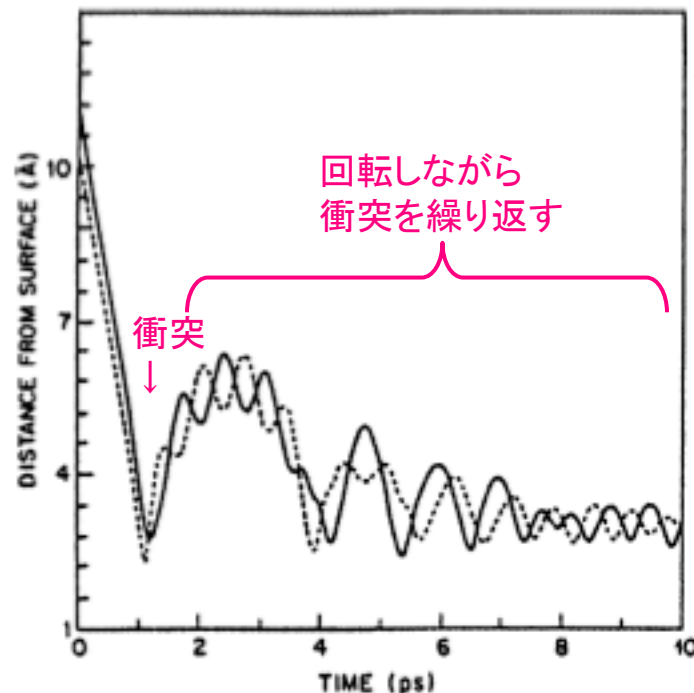
of CO on a Pt(111) surface

Chemical Physics, 86, 1984

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010484800233>

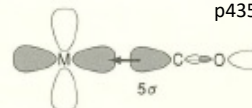
Fig6

等核二原子分子N₂/Ag(111)



John C. Tully, Carl W. Muhlhausen, Leah R. Ruby
Stochastic Trajectory Studies of Chemical Processes at Surfaces
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 86(1982)
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19820860518/full>
p435, fig2

(a)



CO 5σ軌道



CO 2π*軌道

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)
<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

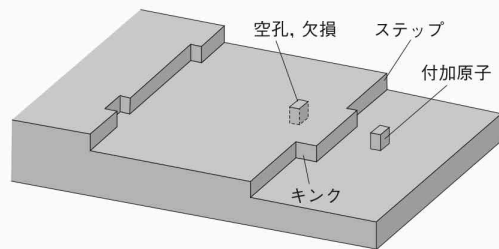
P65 図5.4 フロンティア軌道相互作用の例

M-COの化学結合: 炭素が金属に向く

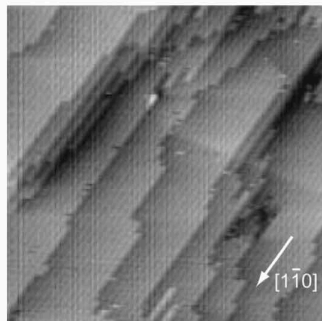
物理 & 化学吸着における過渡的拡散のSTM観察

Transient migration in physisorption and chemisorption systems

現実の結晶表面



(a)



(b)

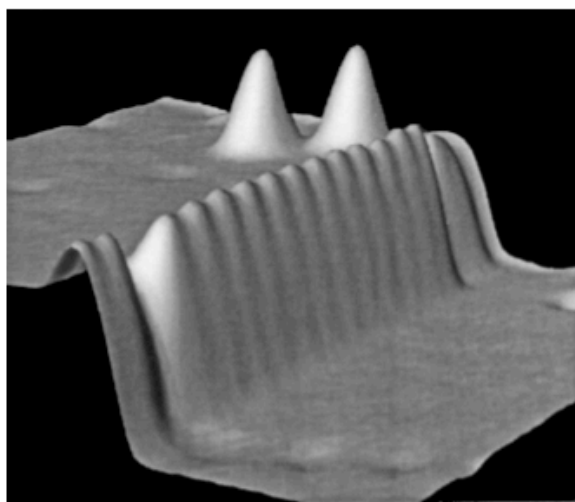
図 3.1 固体表面の構造の模式図および走査トンネル顕微鏡で観た金属単結晶表面の構造
(b)は Cu(111)面の STM 像 ($31.3 \times 31.3 \text{ nm}^2$). [N. Reinecke, S. Reiter, S. Vetter and E. Taglauer, *Appl. Phys. A*, 75, 1(2002)]

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

p18 図3.1 固体表面の構造の模式図および走査トンネル顕微鏡で観た金属単結晶表面の構造

Xe/Pt(111)



P.S. Weiss, D.M. Eigler, Adsorption and accommodation of Xe on Pt[111], PHYSICAL REVIEW LETTERS, 69, 1992

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.69.2240>

fig1

UTokyo Online Education 学術俯瞰講義 2017 吉信淳

CC BY-NC-ND

CO/Pt(111)

O₂/Pt(111)

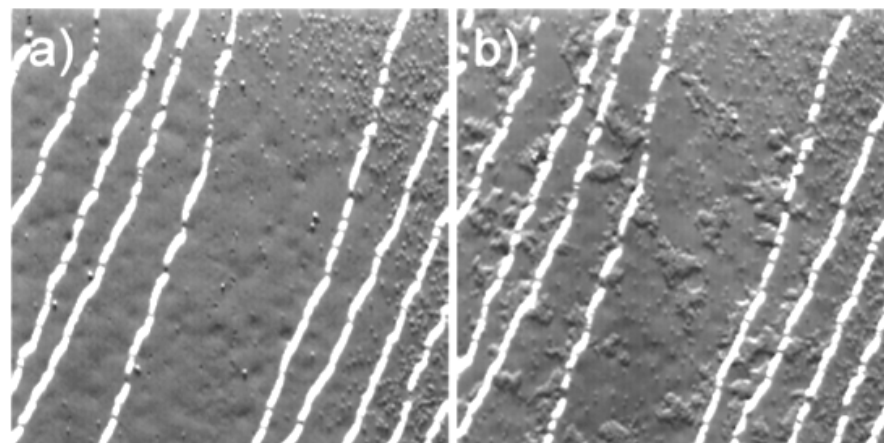
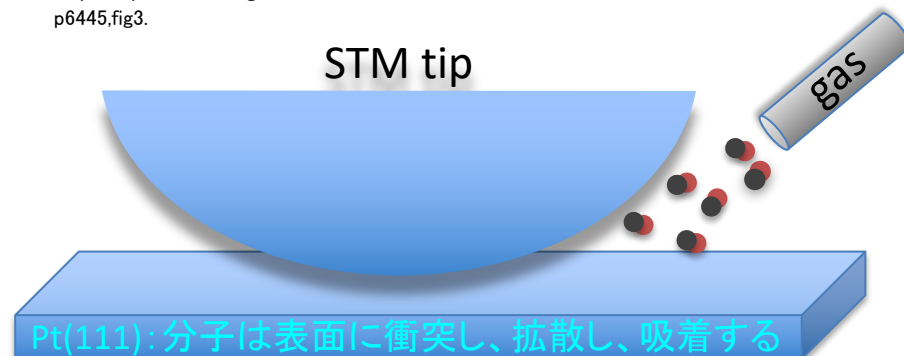


FIG. 3. (a) Adsorption of CO on Pt(111) in the presence of a blunt STM tip at 51 K. A tip “shadow” is visible. (b) The subsequent adsorption of O₂ under the same conditions. Clusters of O₂ molecules are visible within the shadow. Imaged area is approximately $1100 \text{ Å} \times 1100 \text{ Å}$.

Stipe et al., Atomistic studies of O₂O₂ dissociation on Pt(111) induced by photons, electrons, and by heating, The Journal of Chemical Physics 107, 6443 (1997)
<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.474304>
p6445, fig3.



Pt(111): 分子は表面に衝突し、拡散し、吸着する

Pt(997)表面へのCO吸着における過渡拡散過程

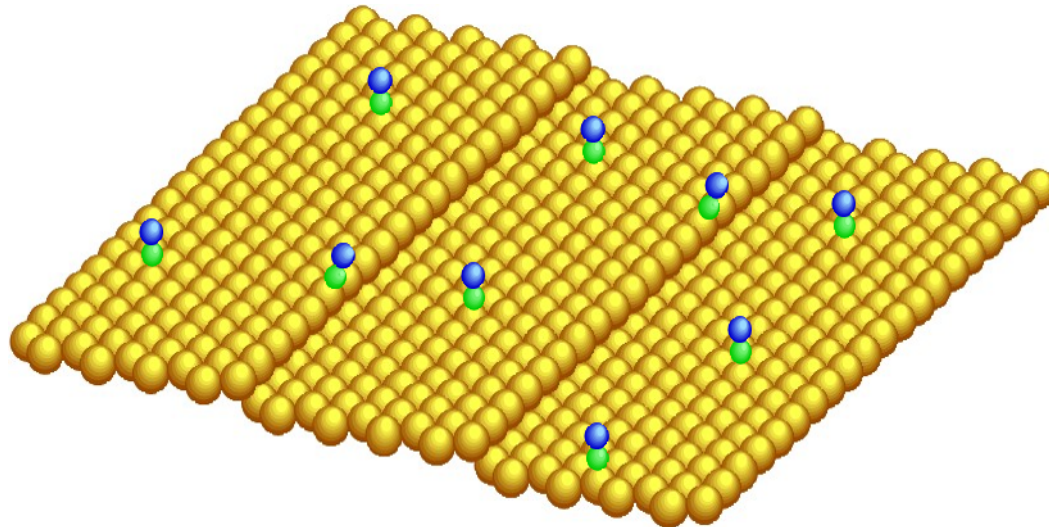
Jun Yoshinobu et.al.,

"Lateral Displacement by Transient Mobility in Chemisorption of CO on Pt(997)"

PHYSICAL REVIEW LETTERS, 90-24, 2003

<https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.90.248301>

We investigated adsorbed states of CO on Pt(997) at 11 K using infrared reflection absorption spectroscopy. At 11 K, thermal migration is suppressed and thus the initial chemisorption at terrace sites and step sites is controlled by the transient mobility of the adsorbing molecule. The initial occupation ratio between atop CO on the terrace and atop CO at the step is directly determined to be 3.6:1. With a simple isotropic migration model, we estimated the mean lateral displacement from the first impact point to the initial chemisorption site to be $6.8 \text{ \AA}$. We also discuss the origin of transient mobility of CO on metal surfaces.

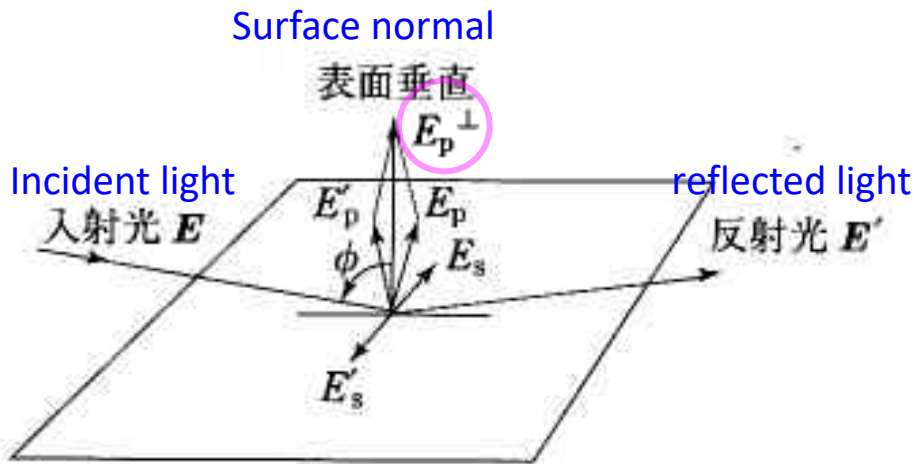


赤外反射吸収分光(IRAS)の原理

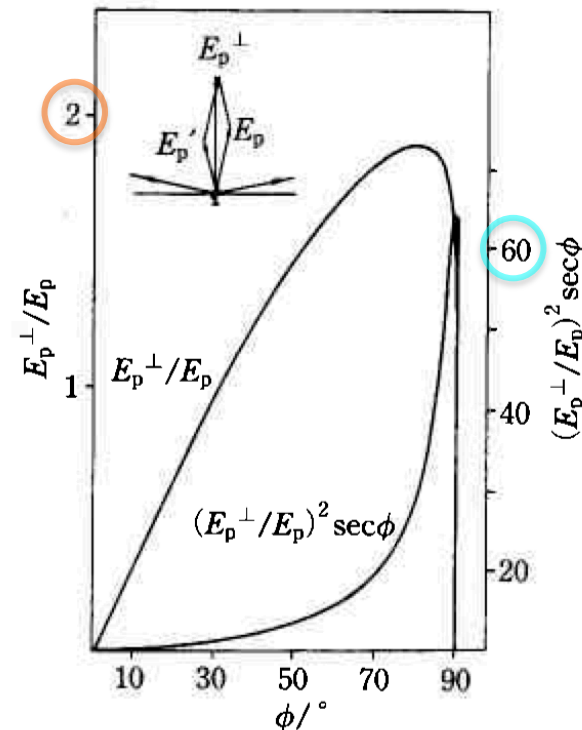
第五版 実験化学講座24表面・界面(丸善出版株式会社、平成19年)

p190 図3.78 金属表面に角度 ϕ で入射・反射する赤外光の電気ベクトル

p190 図3.79



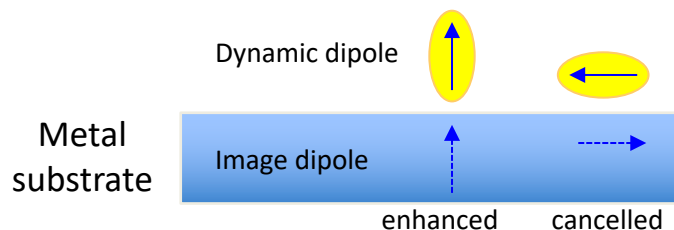
- Based on the **Fresnel formula**.
- In the case of s-polarized light, the incident light and reflected light are interfered destructively because the 180° phase shift occurs upon reflection.
- In the case of p-polarized light, the incident light and reflected light are interfered constructively.



p-pol. light
reflected from
a metal surface
($n=3, k=30$)

n : Refractive index
 k : Extinction
coefficient

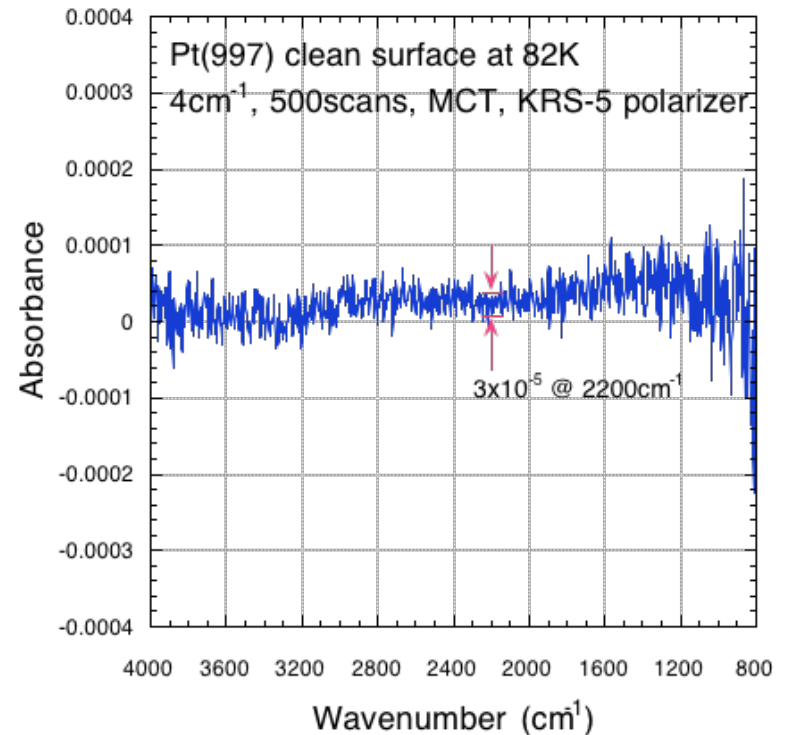
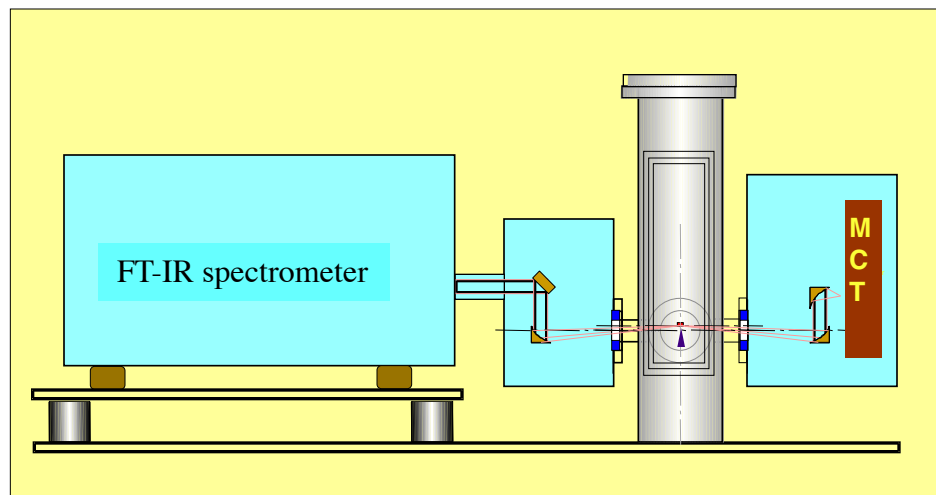
- Irradiated area is proportional to $1/\cos\phi$.
- Intensity is proportional to $E_{p\perp}^2$.
- Thus, absorbance is proportional to $E_{p\perp}^2 / \cos\phi$.



$$I \sim | \langle f | E_z \mu_z | i \rangle |^2 \delta(\omega_0 - \omega)$$

Surface normal dipole selection rule

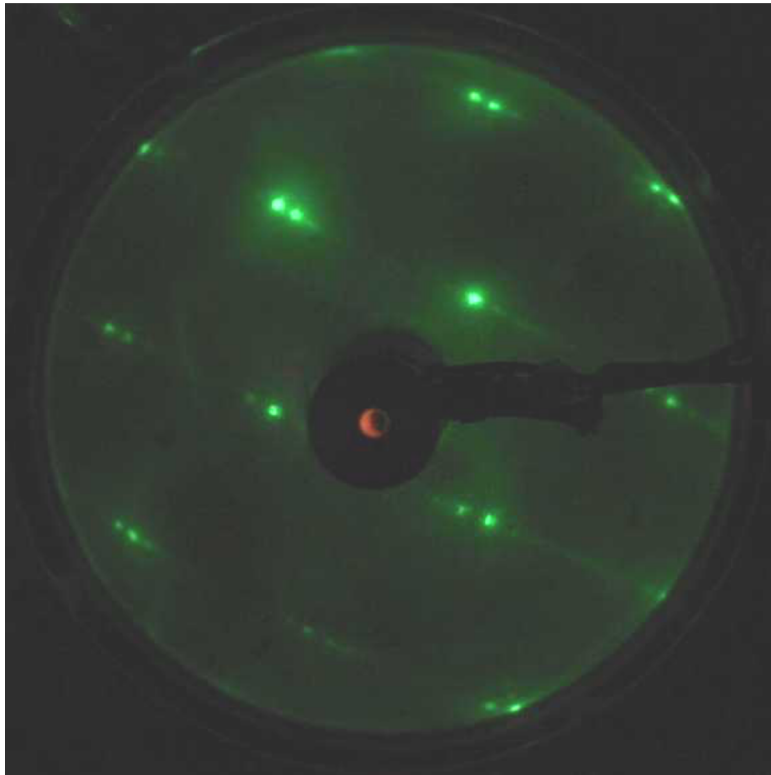
赤外反射吸收分光(IRAS)-STM複合装置



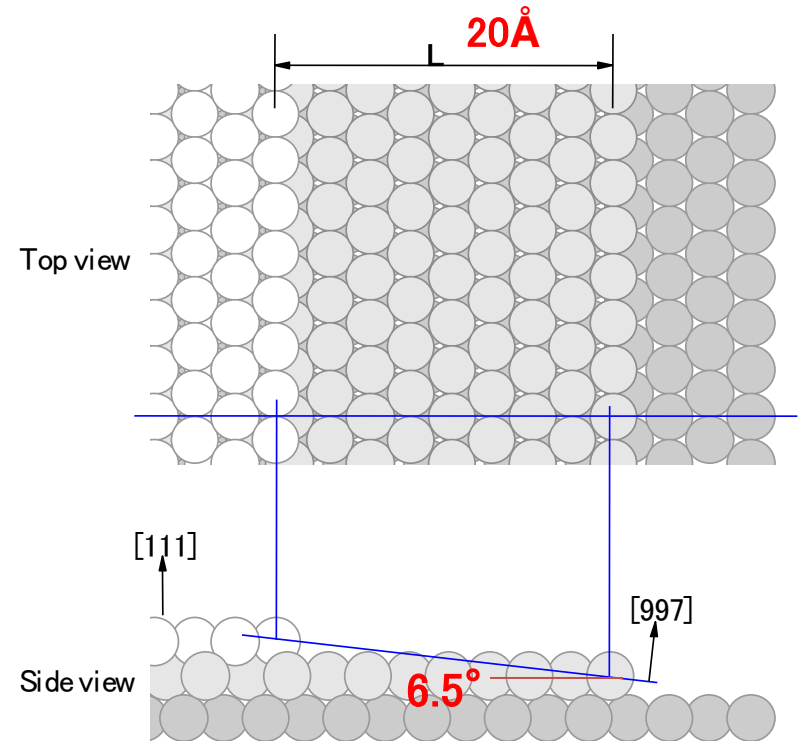
- All optical paths are evacuated (free from water and CO_2 vapor)
- Using liq.He and liq. N_2 , the sample can be cooled to 6K (<15K during IRAS)
- Gas is introduced through a pulse valve ($T_{\text{gas}}=300\text{K}$).
- Noise level $< 3 \times 10^{-5}$ abs (4 cm^{-1} , 500 scans, @2200 cm^{-1})

Pt(997)表面のLEED像とモデル図

LEED

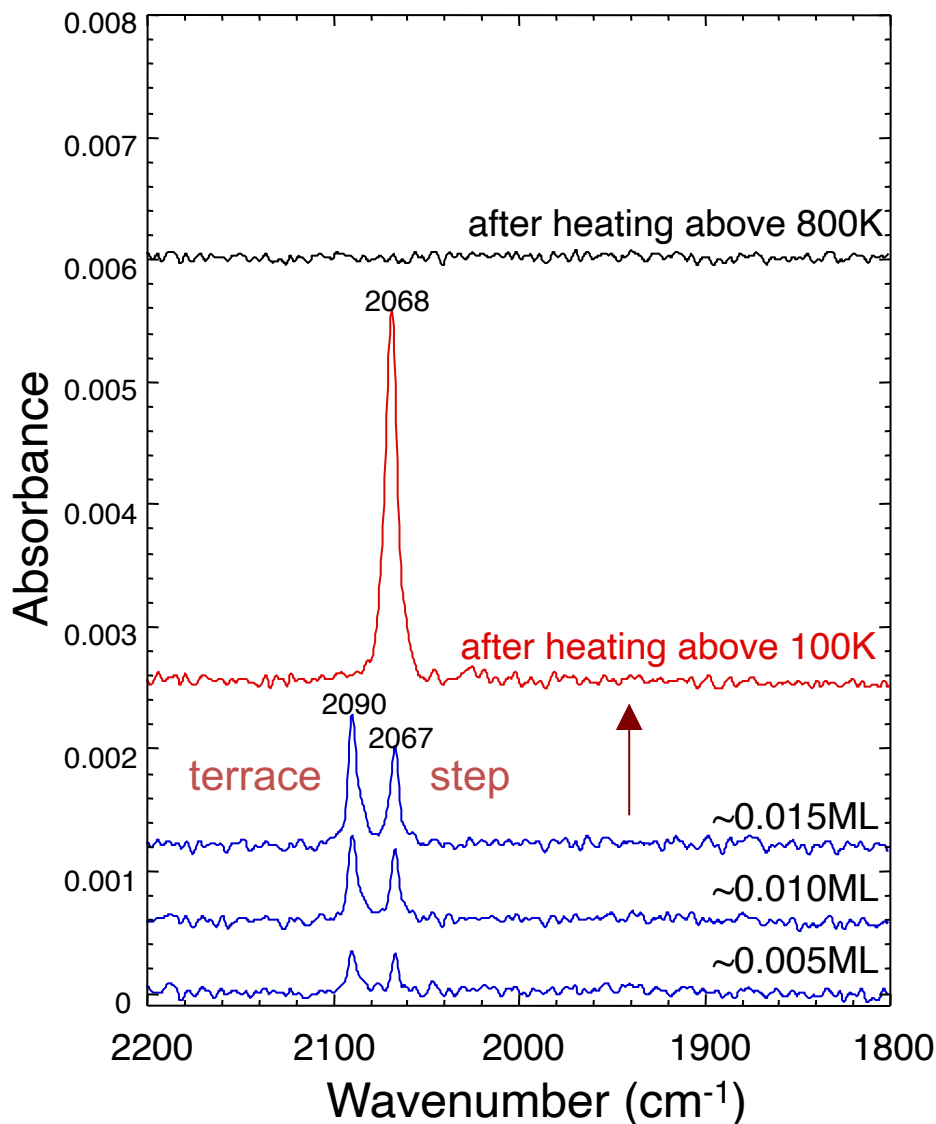


$E_p = 170.5 \text{ eV}$



9-(111)terrace + (111)facet

赤外反射吸収分光によるPt(997)におけるCOの吸着状態@11K



Integrated absorbance of IRAS peaks

At 11K: $I_T=0.0086$, $I_S=0.0065$

After heating: $I'_S=0.0296$

$I_T=\alpha_T n_T$, $I_S=\alpha_S n_S$,

where n is the number of molecules
and α : IR extinction factor.

Since the total number of adsorbed
molecules is conserved, $\Delta n_S=n_T$.

Thus, $n_T=I_T/\alpha_T=\Delta n_S= \Delta I_S/\alpha_S$.

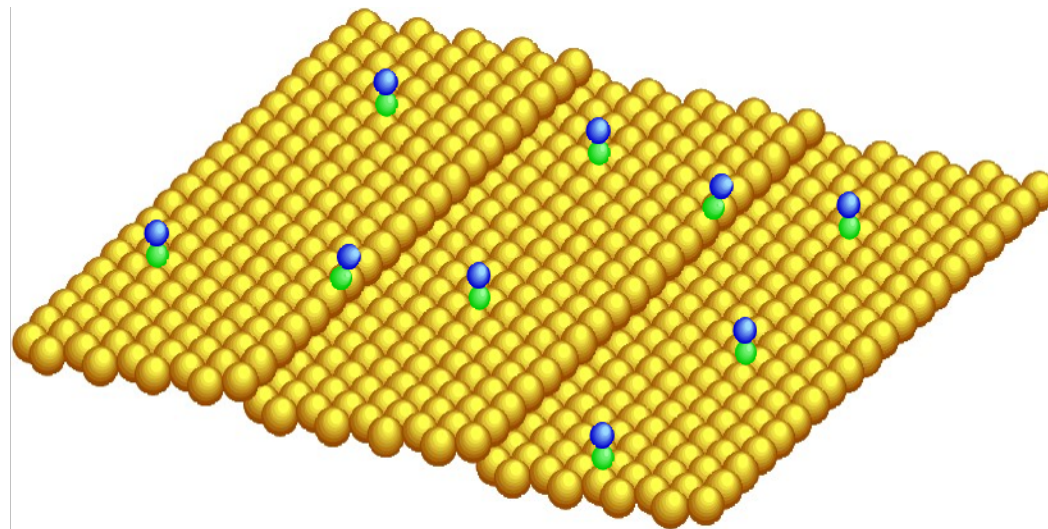
We obtain $\alpha_S=2.7\alpha_T$ and $n_T/n_S=3.6$.

J. Yoshinobu, et al., Lateral Displacement by Transient Mobility in Chemisorption of CO on Pt(997), PHYSICAL REVIEW LETTERS, 90 (2003)
<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.90.248301>
248301-2, fig2

Pt(997)におけるCOの吸着構造: 11Kでの吸着とアニール後の状態

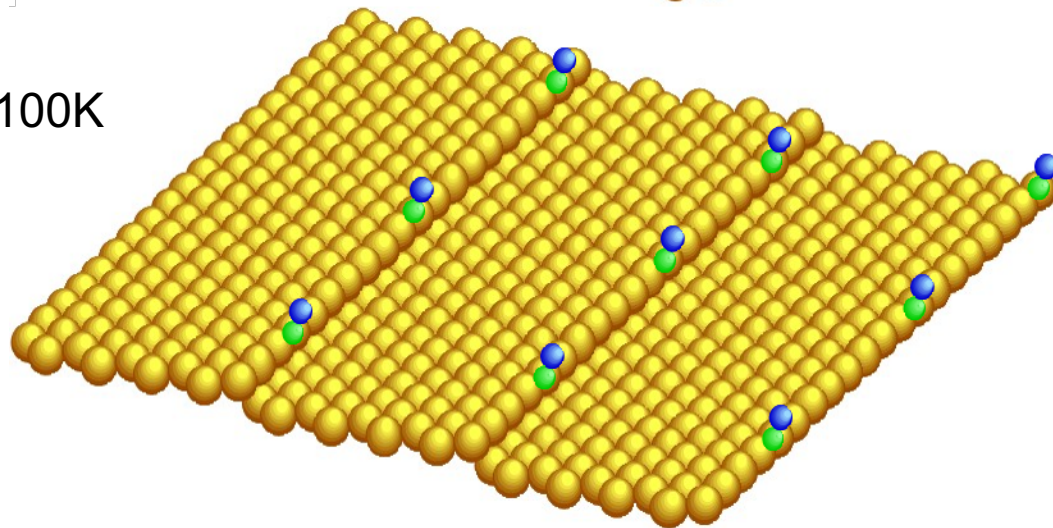
11K

$n_T: n_S = 3.6: 1$

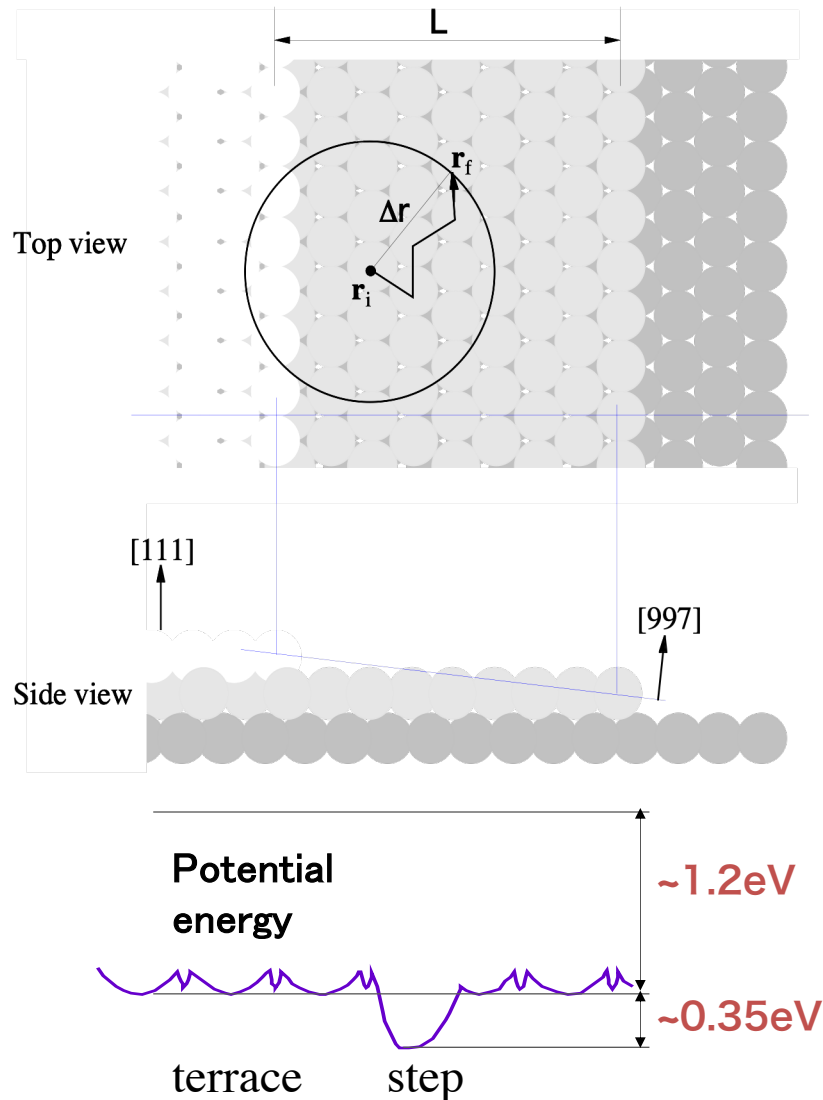


after annealing above 100K

all CO at step sites



過渡的拡散の平均変位距離をみつめる: CO on Pt(997)



Assumptions

1. Isotropic migration
2. Complete trapping at a step site

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}_f - \mathbf{r}_i$$

$$l = \left\langle \sqrt{(\Delta \mathbf{r})^2} \right\rangle$$

$$P_{step} = \frac{2l}{\pi L}$$

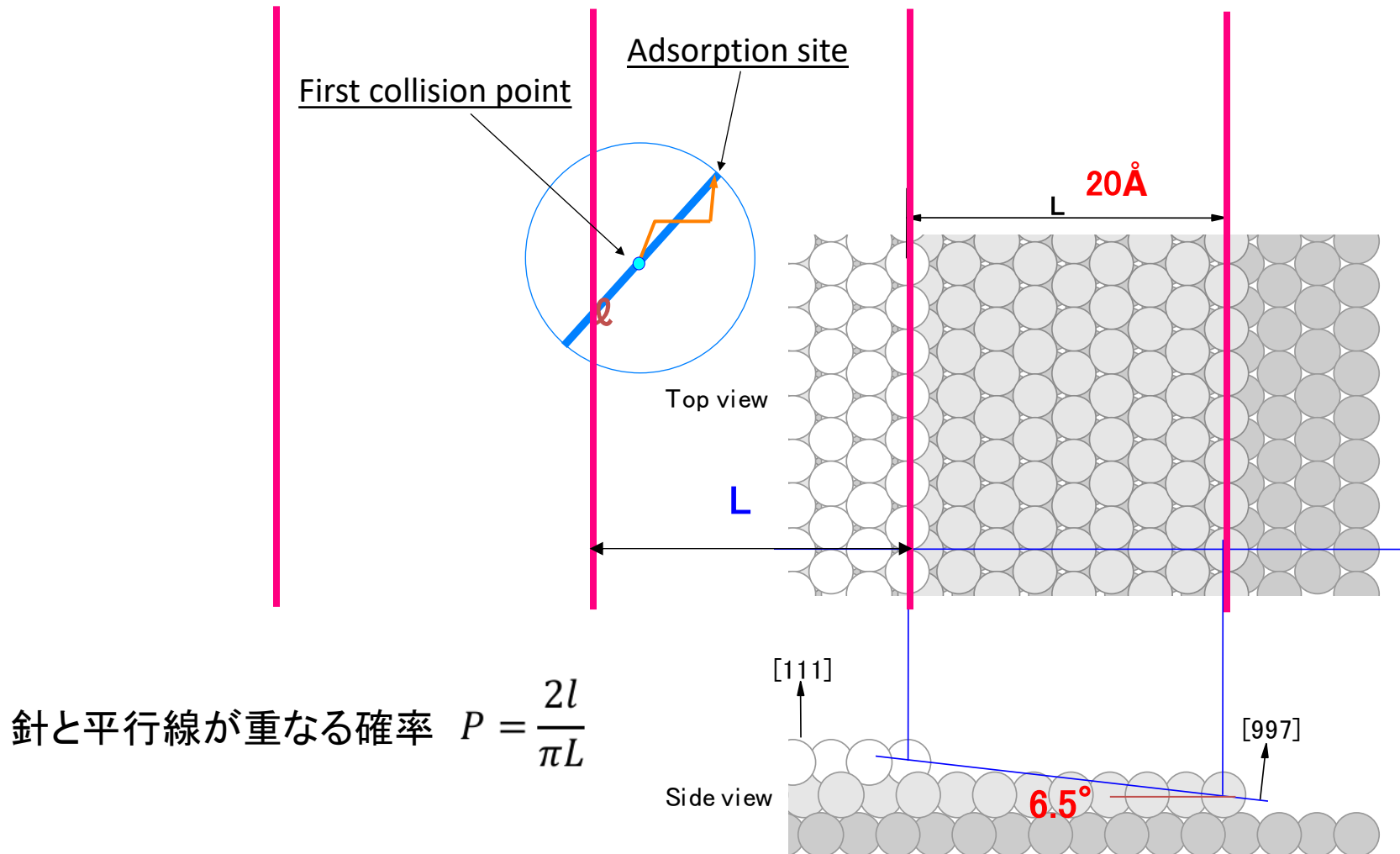
From the present experiments,
 $P_{step} = 1/(3.6+1) = 0.217$, $L = 20 \text{ \AA}$

↓
Mean lateral displacement $l = 6.8 \text{ \AA}$

J. Yoshinobu, et al., Lateral Displacement by Transient Mobility in Chemisorption of CO on Pt(997), PHYSICAL REVIEW LETTERS, 90 (2003)
<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.90.248301>
248301-3, fig3(c)

ビュフォンの針

Buffon's Needle – A random drop of a needle on parallel lines –



Rh(111)表面における水分子の過渡拡散とクラスター生成

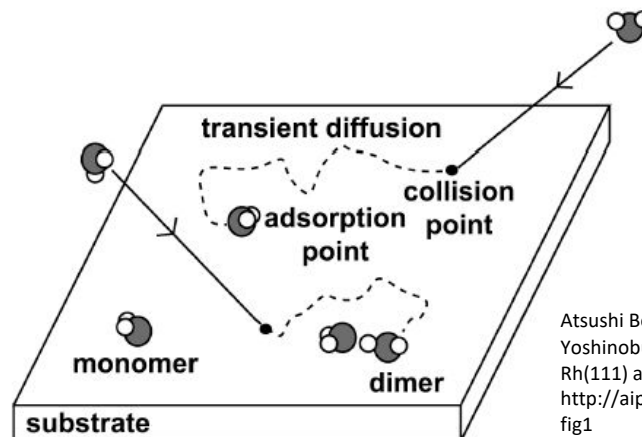
Transient diffusion and cluster formation of water molecules on Rh(111) at 20K,

The Journal of Chemical Physics 126, 141102 (2007)

<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2727444>

ABSTRACT

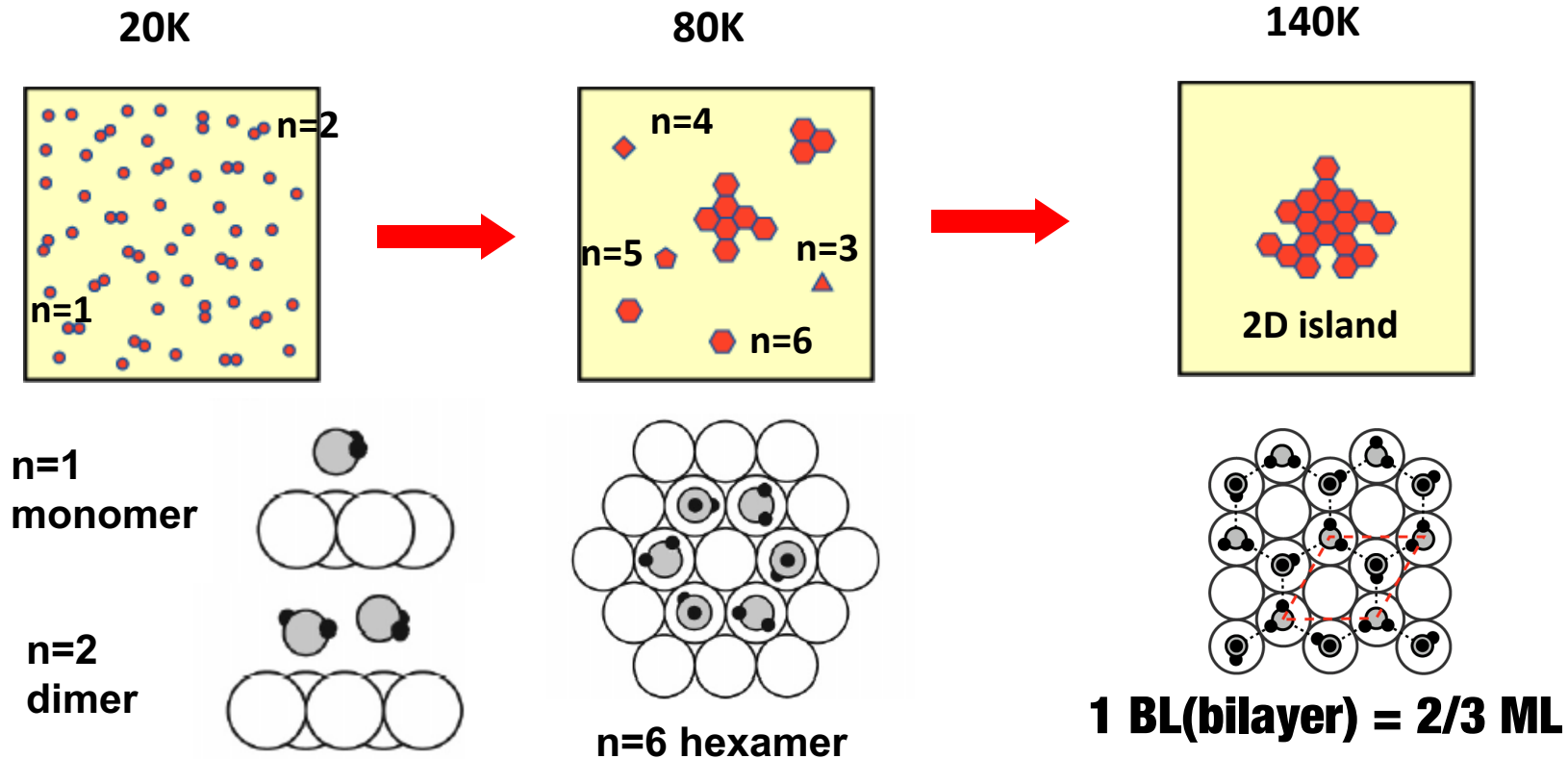
The authors investigated the initial stage of water adsorption on Rh(111) at 20K, using infrared reflection absorption spectroscopy. In this low coverage region, isolated water molecules and small water clusters are observed. Since thermal diffusion is suppressed at 20K, the formation of water clusters at low coverage is controlled by both coverage and transient diffusion on the surface. Within a simple random walk model of the transient diffusion and clustering process, the authors estimate the mean lateral displacement from the first impact point to the final adsorption site to be $7.6\text{\AA}$; an incoming water molecule on Rh(111) is trapped with eight postcollision hops on the average.



Atsushi Beniya, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, and Jun Yoshinobu, Transient diffusion and cluster formation of water molecules on Rh(111) at 20K, The Journal of Chemical Physics 126, 141102 (2007)
<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2727444>
fig1

Cluster formation of water molecules

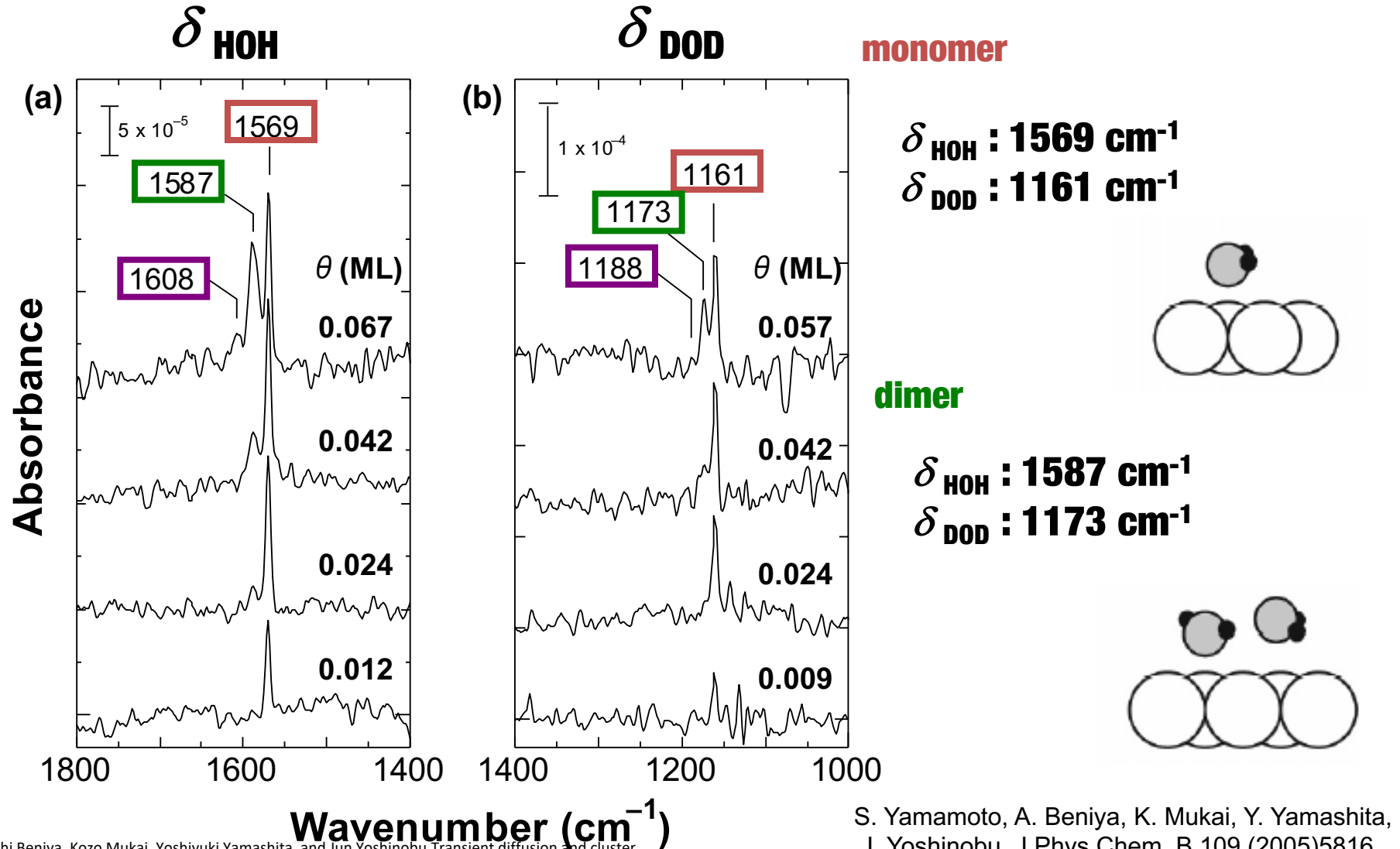
Surface migration and cluster formation



S. Yamamoto et al., Water Adsorption on Rh(111) at 20 K: From Monomer to Bulk Amorphous Ice, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 5816
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp050247o>
 p5819 fig2, p5821 fig.5

Cluster formation at 20K is caused by transient migration, because thermal migration is suppressed.

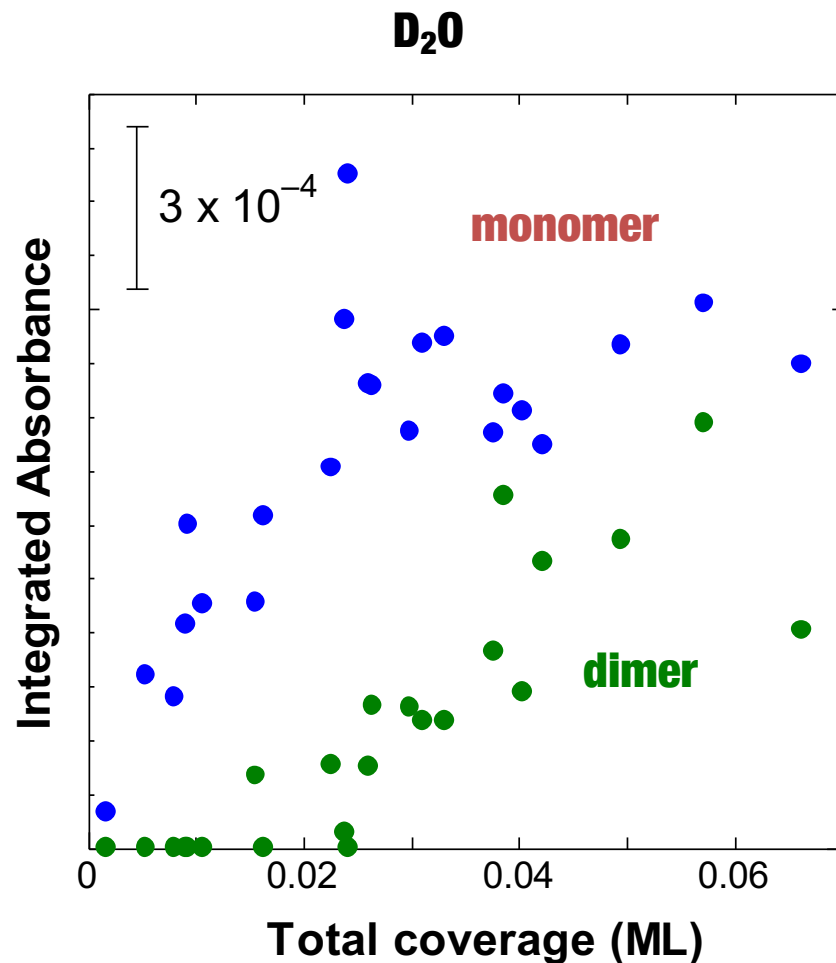
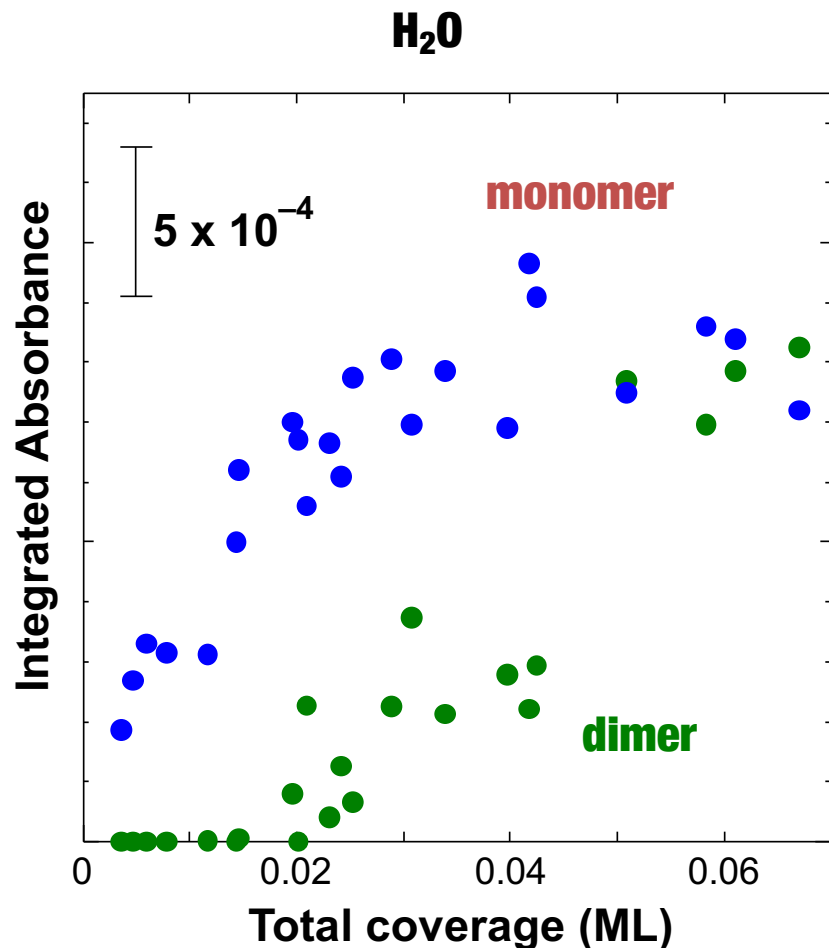
Water on Rh(111) at 20 K: IRAS



S. Yamamoto, A. Beniya, K. Mukai, Y. Yamashita,
 J. Yoshinobu, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 5816

31

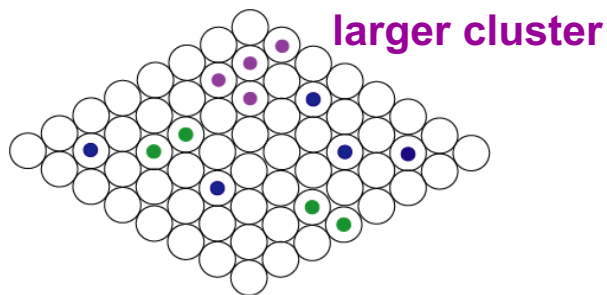
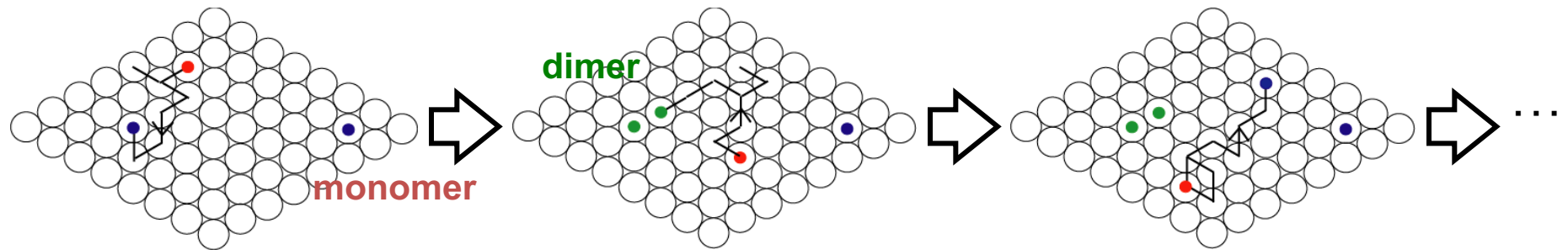
Coverage dependence of δ -モード (はさみ振動) at 20 K



Non-linear behavior is due to cluster formation by transient migration

水分子が表面に衝突しNステップ移動するときのシミュレーション

random walk by N steps

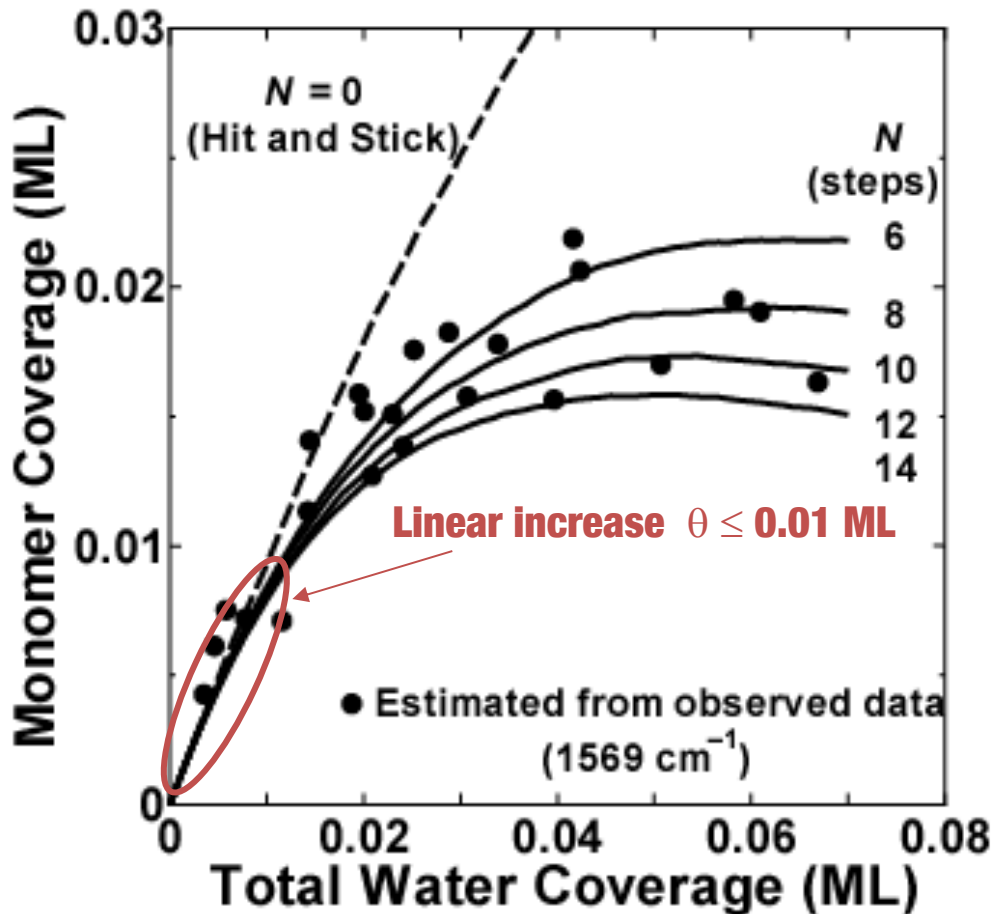


Model

- Water migrates between on-top sites by random walk (no long jump).
- If water reaches to the nearest site of an already occupied site, a cluster is formed.
- Total length is limited by N steps.

Nステップ拡散した時のモノマーの数:被覆率依存性

Number of monomers (simulation)



Total diffusion length

$$a_{\text{Rh}} \times N = 2.69\text{ (\AA)} \times 8\text{ (steps)} \\ = 21.5\text{ \AA}$$

Mean lateral displacement

$$a_{\text{Rh}} \times \sqrt{N} = 7.6\text{ \AA}$$

cell 30×30

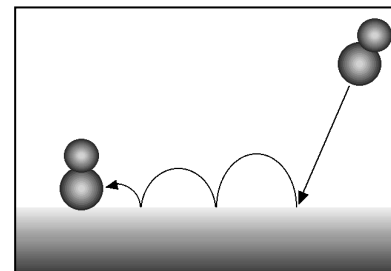
1×10^3 trials

periodic boundary conditions

物理吸着分子と化学吸着分子の過渡的拡散距離

Xe / Pt(111)	>> 100Å	P. S. Weiss et al. PRL 69 (1992) 2240
O ₂ / Ag(110)	Several 100 Å	J. V. Barth et al. CPL 270 (1997) 152
CO / Pt(997)	6.8 Å	J. Yoshinobu et al. PRL 90 (2003) 248301
NO / Pt(997)	4.4 Å	N. Tsukahara et al JCP 128 (2008)054701
Water / Rh(111)	7.6 Å	A. Beniya et al., JCP126 (2007)141102
Ir, Re, W, Pd / Ir(111)	Hit-and stick	S. C. Wang et al. JCP 94 (1991) 4071

The mean lateral displacement of
chemisorbed molecules in transient migration
= several Å



ボルツマン分布と分配関数(状態和)

全体の分子数： N

エネルギー E_i の状態の分子の個数を N_i とする

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + \cdots = \sum_j N_j$$

ボルツマン分布： $N_i \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ つまり $N_i = C e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$

上記2式から C を消去すると

$$N_j = \frac{N}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$$

ここで、 $Z \equiv \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ を分配関数(状態和)とよぶ。
分配関数 Z を使うと、

$$N_j = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$$

全体のエネルギー E は、

$$E = \frac{N}{Z} \sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$$

例えば、2準位系のエネルギー E_1 と E_2 ($\Delta E = E_2 - E_1$) の占有比は、

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

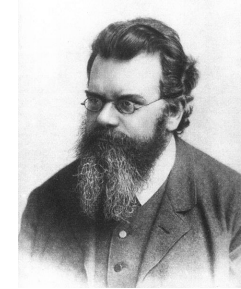
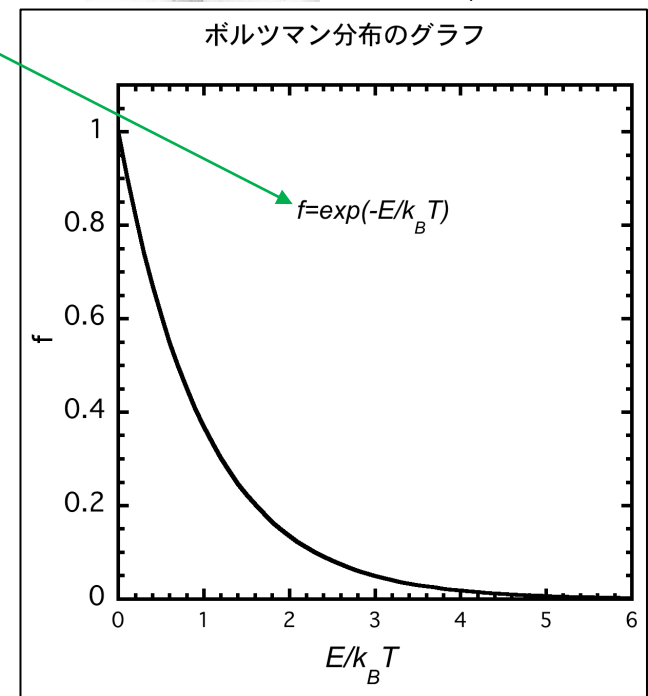


Photo from Wikipedia Commons

ボルツマン分布のグラフ



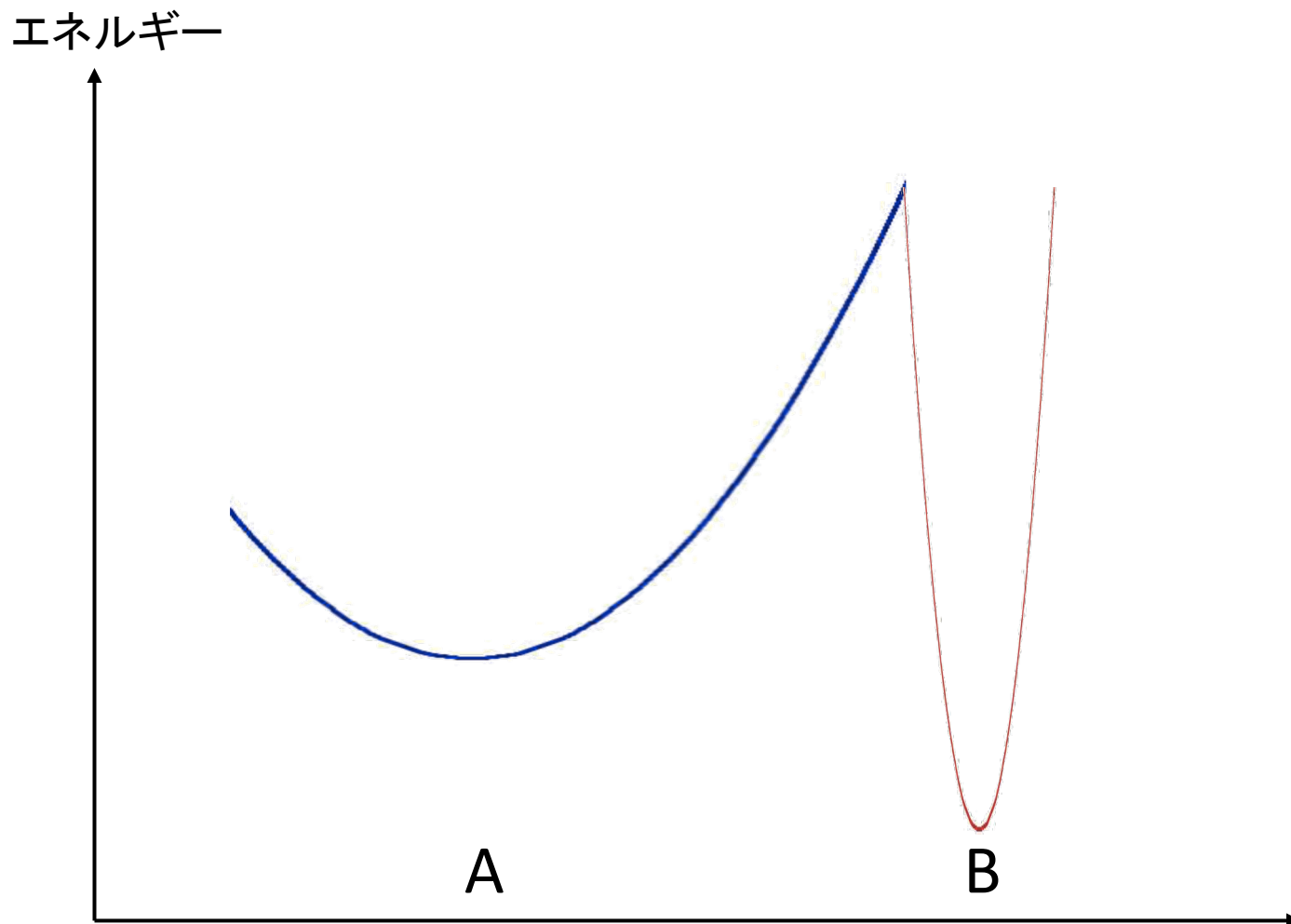
クイズ

化学平衡 $A \rightleftharpoons B$: どちらがどの程度に占有される？

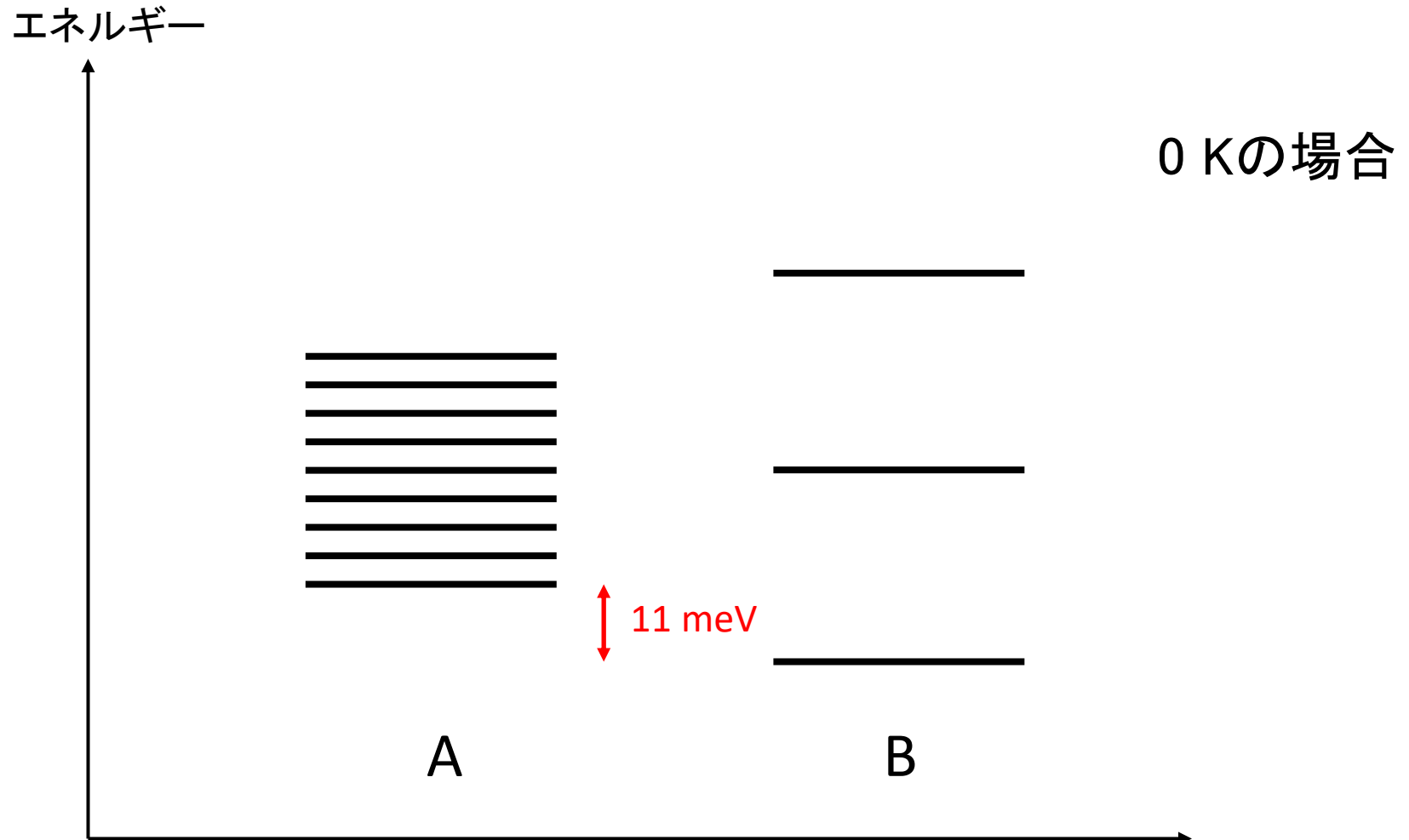
Q1:化学平衡 $A \rightleftharpoons B$:どちらが安定？



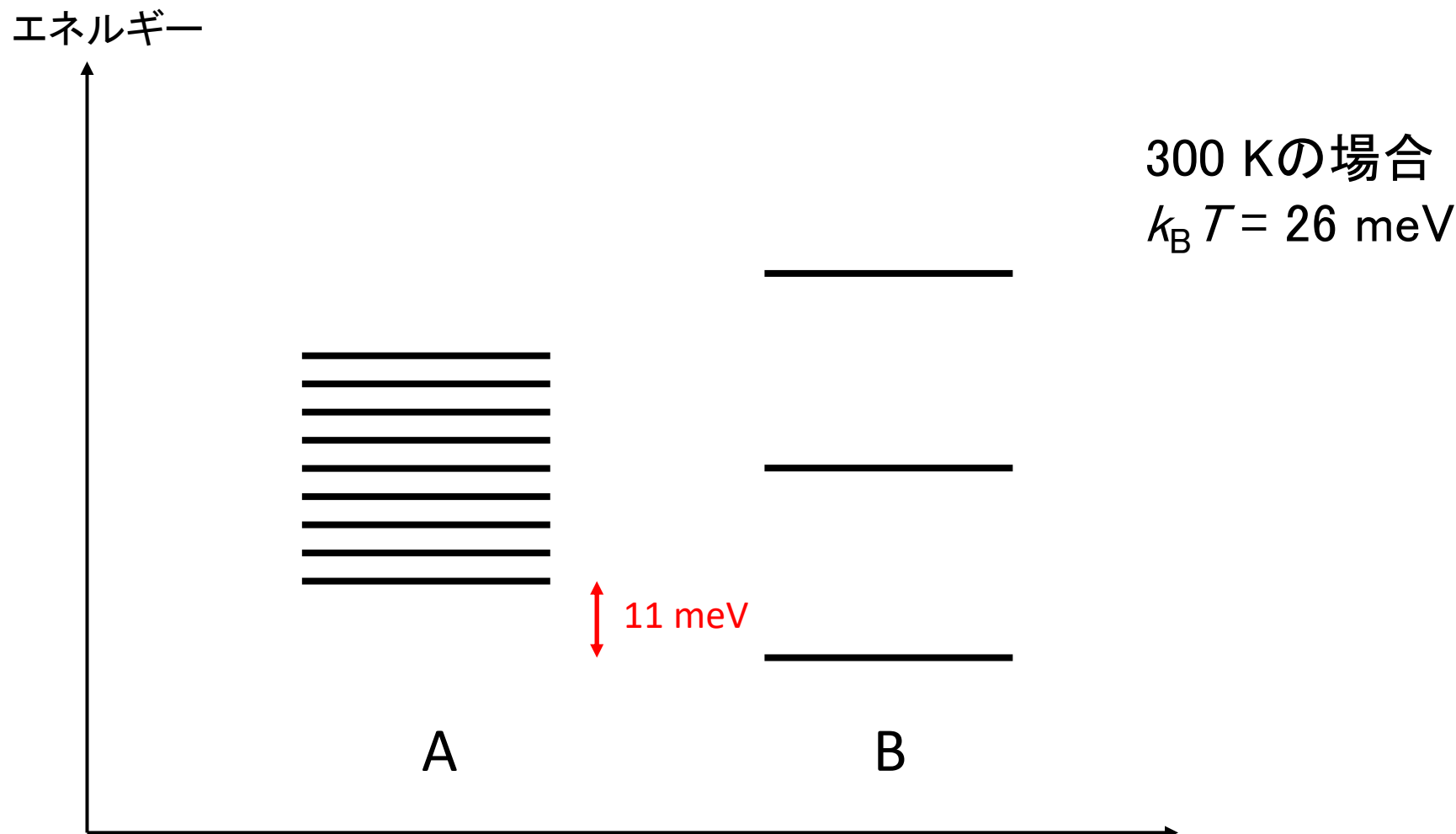
Q2:化学平衡 $A \rightleftharpoons B$: どちらが占有される?



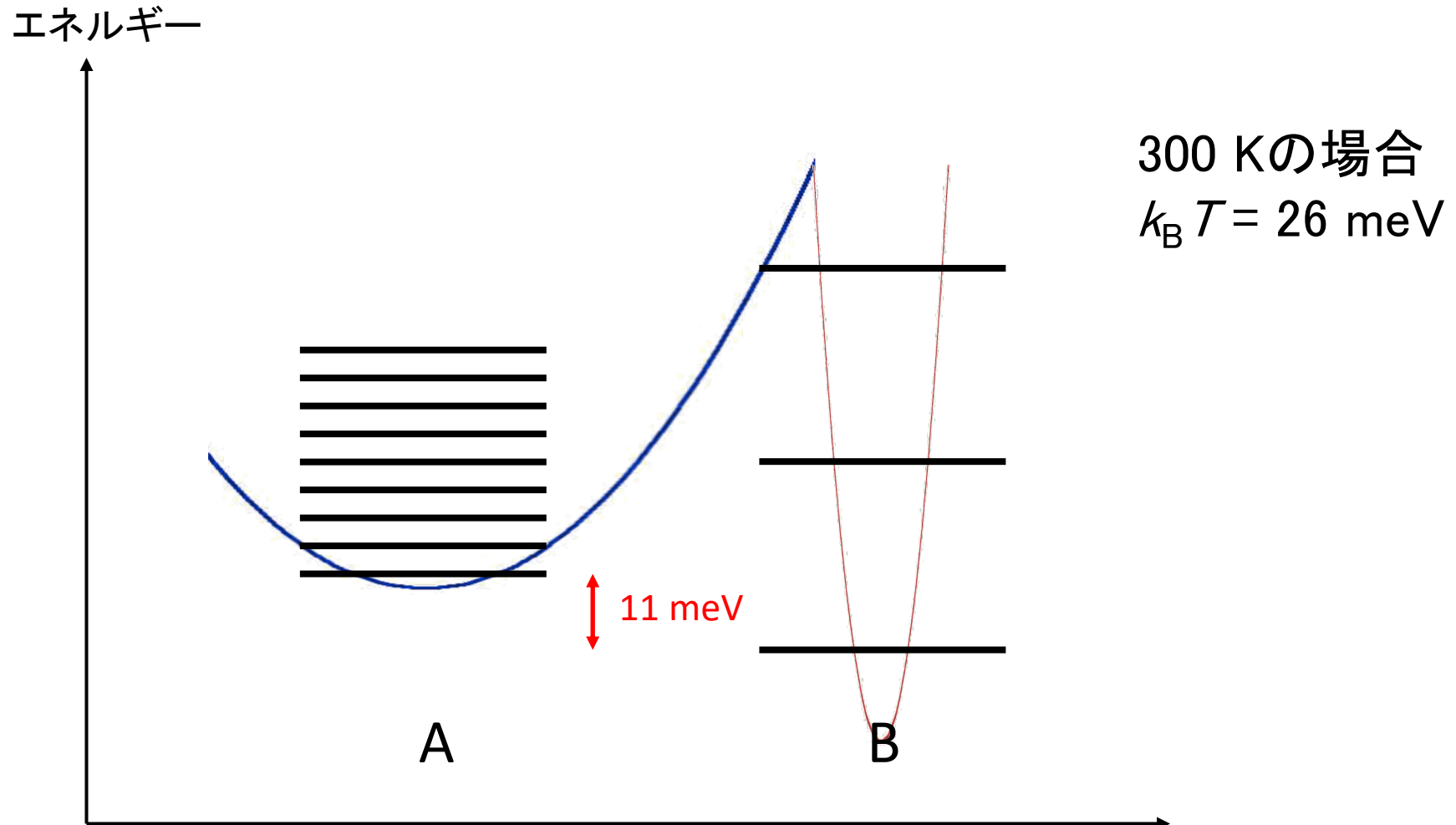
Q3:化学平衡 $A \rightleftharpoons B$: どちらが占有される?



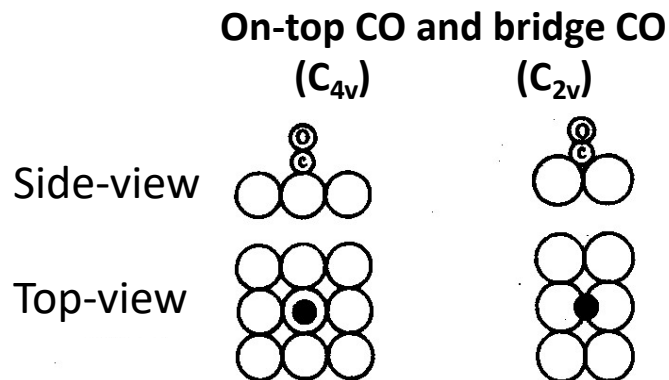
Q4:化学平衡 $A \rightleftharpoons B$: どちらが占有される?



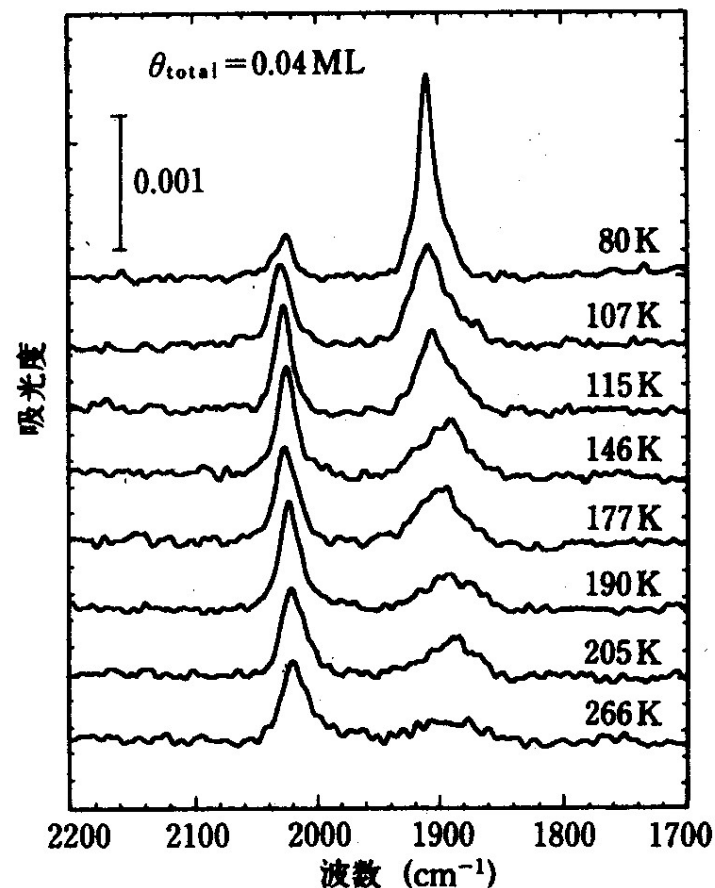
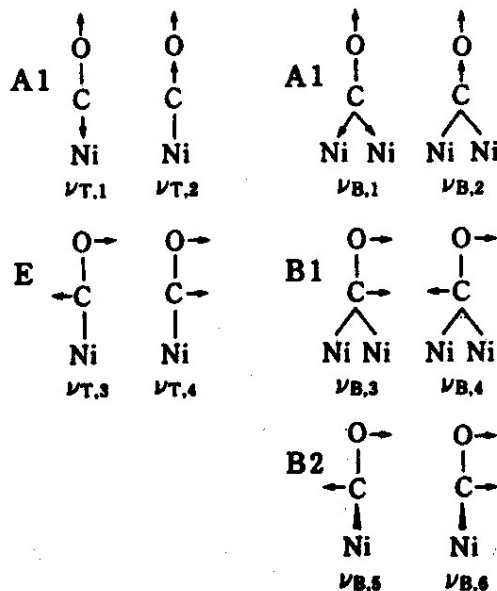
Q4': 化学平衡 $A \rightleftharpoons B$: どちらが占有される?



CO/Ni(100)のIRASスペクトル: 温度依存性



単位面積当たりの
オントップサイトと
ブリッジサイトの
サイト数比は
T:B=1:2

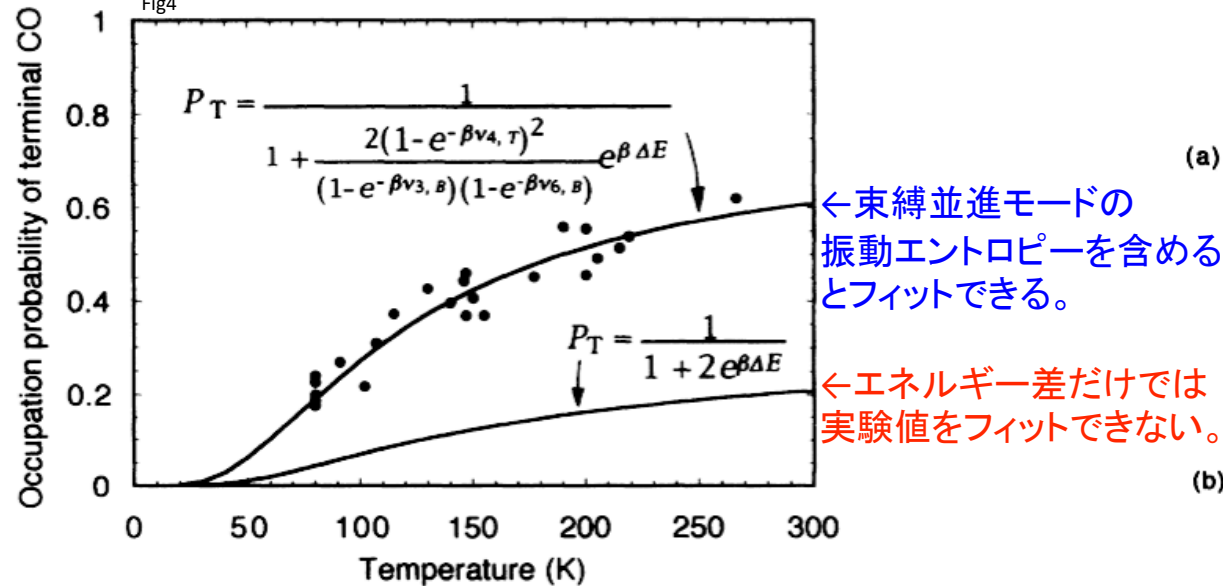


80 Kではブリッジサイト(B)にほとんどのCO分子が吸着する。
温度が上昇すると、オントップサイト(T)に吸着するCO分子が優勢になる。

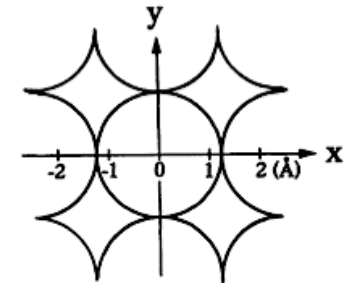
Ni(100)表面におけるCO分子の吸着サイト温度依存性: 振動エントロピーの重要性

J.Yoshinobu N.Takagi M.Kawai, Site conversion of CO on Ni(100): binding-energy difference and role of low-energy hindered vibrations, Chemical Physics Letters 211, 1993
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149380050Y>

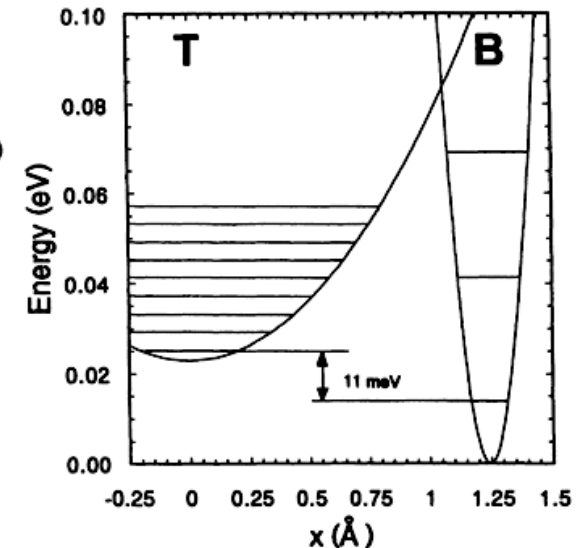
Fig4



(a)



(b)

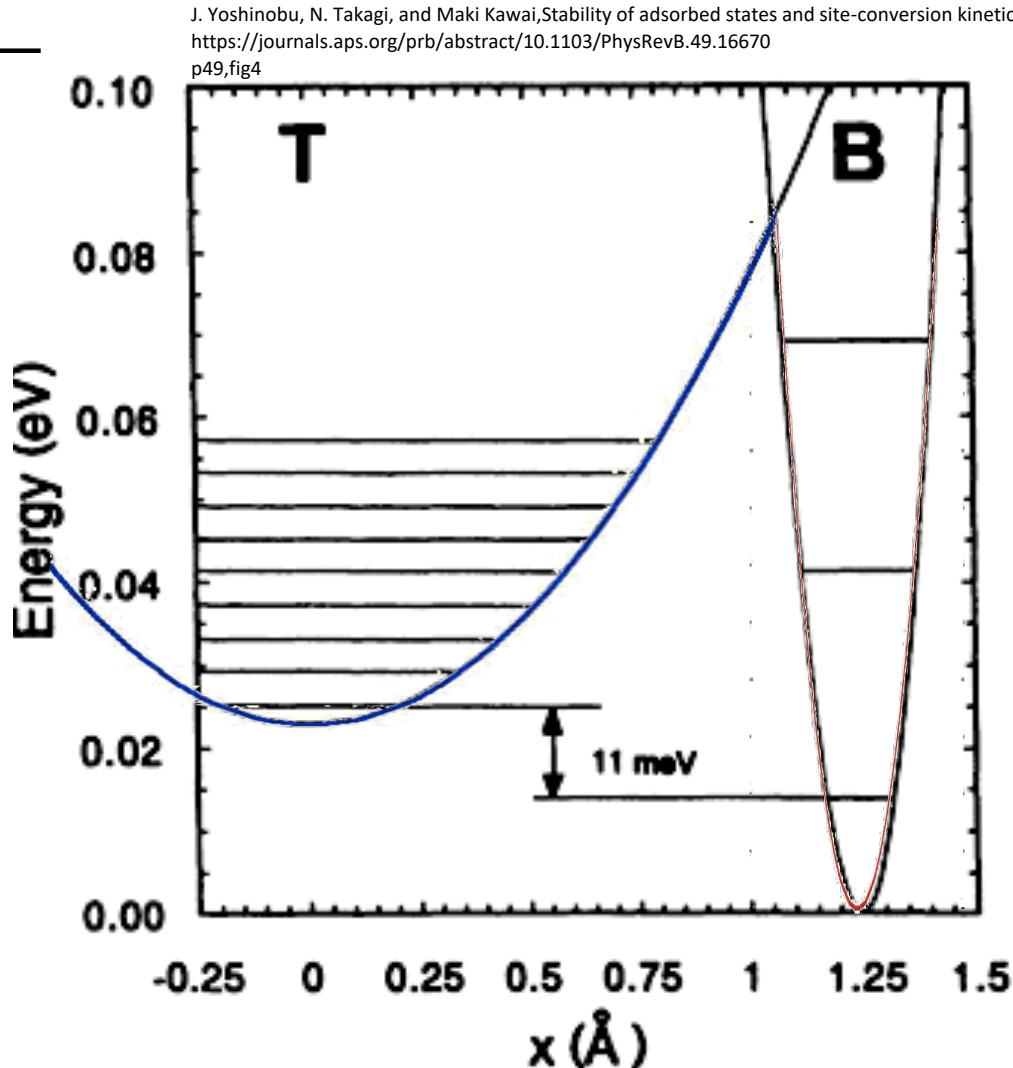


温度が上昇するとオントップサイトの低エネルギー束縛並進モードが熱励起され多くの状態が占有される。一方、ブリッジサイトの束縛モードのエネルギーは大きく、励起されにくい。

J. Yoshinobu, N. Takagi, and Maki Kawai, Stability of adsorbed states and site-conversion kinetics: CO on Ni(100), PHYSICAL REVIEW B 49, 1994
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.49.16670>
 p49, fig4

吸着サイトの化学平衡 $T \rightleftharpoons B$: どちらが占有される？

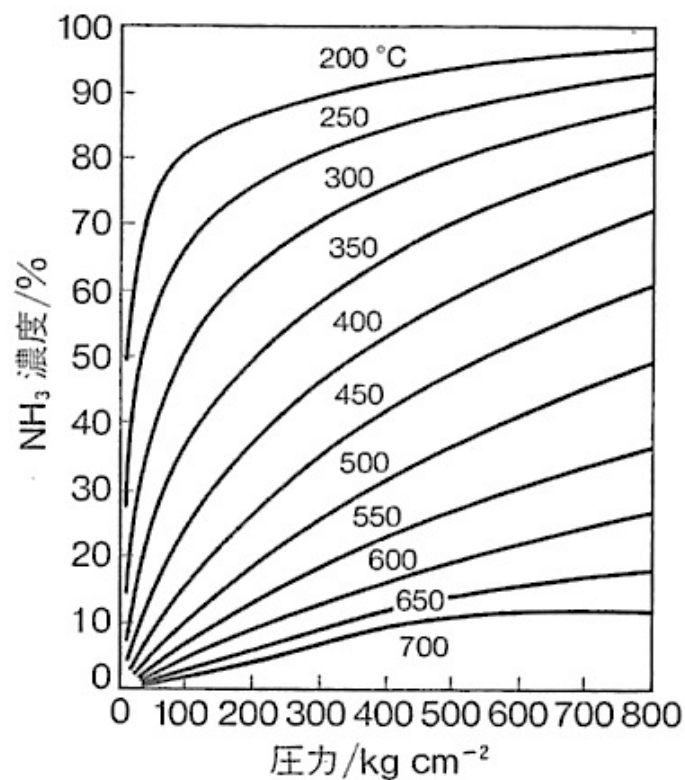
エネルギー



低温ではBサイトが占有される。

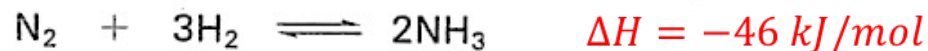
温度が上昇すると、低エネルギーの束縛並進モードの励起が起こり、より多く占有される。

温度、圧力によるアンモニアの平衡濃度



岩波講座
現代化学への入門
18「化学と社会」
第2章Haber-Bosch法, p.15.

アンモニアの平衡濃度と温度、圧力の関係[6]

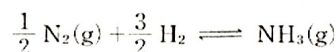


- ・化学平衡の観点からは低温・高圧がアンモニア生成には有利。
- ・N≡Nの結合エネルギーは941 kJ/mol→活性化障壁を超えるエネルギーが必要。

アンモニア合成反応の平衡定数の計算例

例題 11・3

アンモニアの合成反応の 500 K における平衡定数 K_p を求めよ。



ただし各成分は理想気体とし、分子物性パラメータは次表の通りである。

分子物性	NH ₃	N ₂	H ₂
モル質量 [kg·mol ⁻¹]	1.703 × 10 ⁻²	2.801 × 10 ⁻²	2.016 × 10 ⁻³
慣性モーメント I [kg·m ²]	—	1.400 × 10 ⁻⁴⁶	4.600 × 10 ⁻⁴⁸
主慣性モーメント $I_A I_B I_C$ [(kg·m ²) ³]	3.513 × 10 ⁻¹⁴⁰	—	—
対称数	3	2	2
基準振動 [s ⁻¹]			
ν ₁	1.051 × 10 ¹⁴	7.068 × 10 ¹³	1.321 × 10 ¹⁴
ν ₂	3.062 × 10 ¹³	—	—
ν ₃	1.072 × 10 ¹⁴	—	—
ν ₄	5.070 × 10 ¹³	—	—
解離エネルギー [J·mol ⁻¹]	1.158 × 10 ⁶	9.416 × 10 ⁵	4.321 × 10 ⁵
電子の基底状態の縮重度	1	1	1

【解】 平衡定数 K_p は、式(11・18)あるいは式(11・20)で計算できる。ここでは式(11・18)で求めてみる。与えられた反応式に式(11・18)を適用すると次のようになる。

$$K_p = \frac{\left(\frac{q_{m,\text{NH}_3}}{N_A}\right)}{\left(\frac{q_{m,\text{N}_2}}{N_A}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{q_{m,\text{H}_2}}{N_A}\right)^{\frac{3}{2}}} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ}{RT}\right) = N_A \frac{(q_{m,\text{NH}_3})}{(q_{m,\text{N}_2})^{\frac{1}{2}} (q_{m,\text{H}_2})^{\frac{3}{2}}} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ}{RT}\right)$$

ここで、各物質のモル分子分配関数 q_m は式(11・5 a)で与えられる。

$$q_{m,i} = q_{\text{並進}} \cdot q_{\text{回転}} \cdot q_{\text{振動}} \cdot q_{\text{電子}}$$

平衡定数

$$K_p = \frac{\left(\frac{q_{m,C}}{N_A}\right)^{\nu_C} \left(\frac{q_{m,D}}{N_A}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{q_{m,A}}{N_A}\right)^{\nu_A} \left(\frac{q_{m,B}}{N_A}\right)^{\nu_B}} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ}{RT}\right) \quad (11\cdot18)$$

ここに、 $T=0$ K における標準反応エンタルピー ΔH_0° は、エンタルピー関数 $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ を生成物と反応物に適用して次式で求められる。

$$\Delta H_0^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - \left[\sum_{\text{生成物}} \nu (H_T^\circ - H_0^\circ) - \sum_{\text{反応物}} \nu (H_T^\circ - H_0^\circ) \right] \quad (11\cdot19)$$

($T=298.15$ K)

ただし、 $\Delta_r H_{298}^\circ$ は温度 $T=298.15$ K における標準反応エンタルピーである。
 $\Delta_r H_{298}^\circ$ は生成物と反応物の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ から容易に求められる。いくつかの物質の標準モル生成エンタルピー $\Delta_f H_m^\circ$ を表 11・3 に示す。

小島和夫、越智健二「化学系のための統計熱力学」(培風館、2003年)

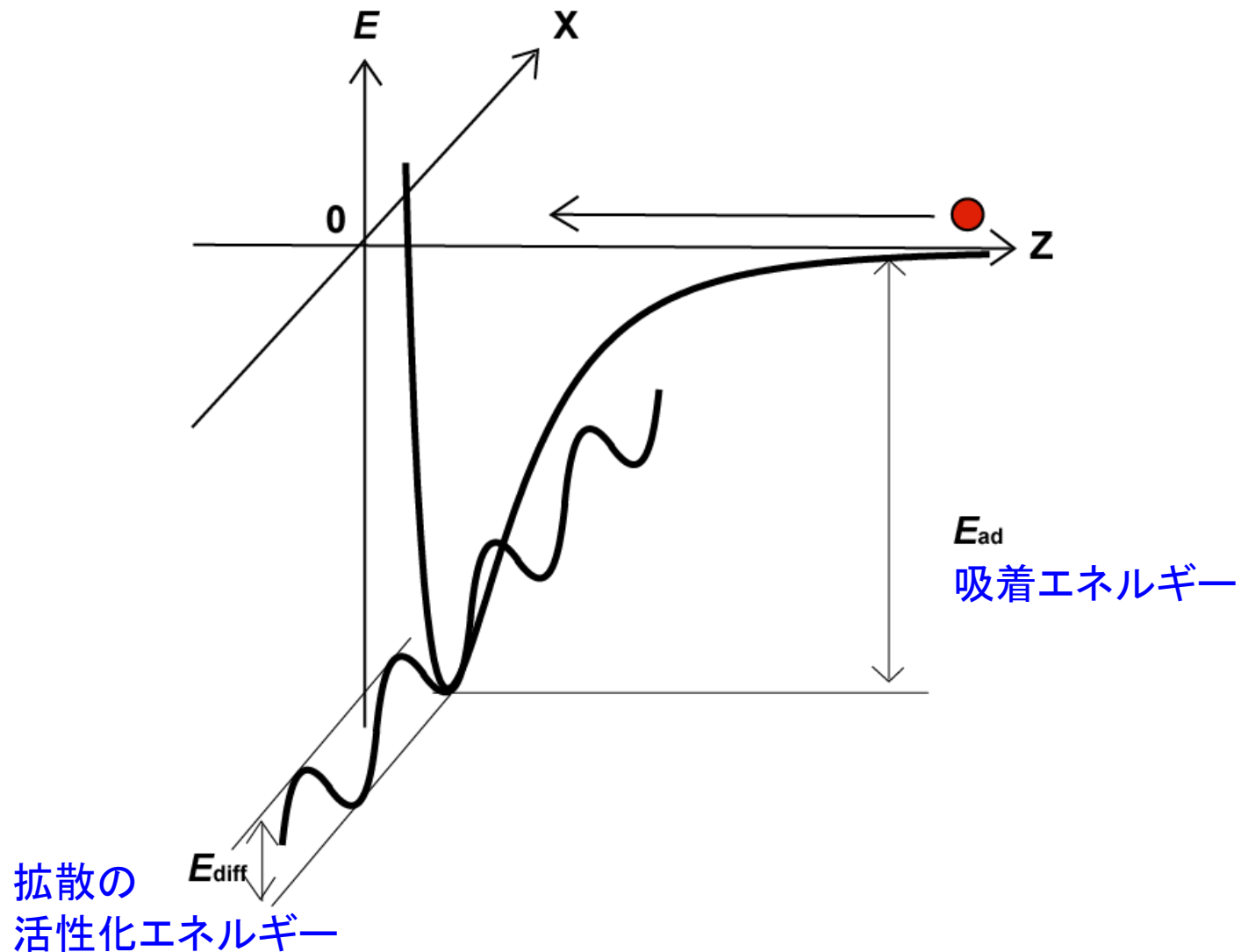
<http://www.baifukan.co.jp/sinkan/shokai/045861.html>

P92 平衡定数の式

p93 例題11.3

平衡定数の計算には、分子の様々な物性値が必要

吸着エネルギーと拡散の活性化エネルギー



表面拡散(表面移動)

多次元吸着ポテンシャルにおける表面平行方向の吸着種の移動

・顕微鏡法

電界放射顕微鏡(FEM)

電界イオン顕微鏡(FIM)

反射電子顕微鏡(REM)

光電子顕微鏡(PEEM)

走査型トンネル顕微鏡(STM)

・レーザーを用いる方法

レーザー誘起熱脱離(LITD)

過渡格子法

・表面分光

拡散係数
($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

$$D(\theta, T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_{diff}(\theta)}{kT}\right)$$

アインシュタインの式 (m 次元)

$$2mDt = \langle |r^2| \rangle$$

ホッピングによる自己拡散を考えると,

$$D_0 \approx \frac{v\ell^2}{2m}$$

が近似的になりたつ. ここで ℓ はホッピング距離, v はホッピング振動数.
表面温度に対するアレニウス・プロットで D_0 と E_{diff} が求まる

1次元ランダムウォーク

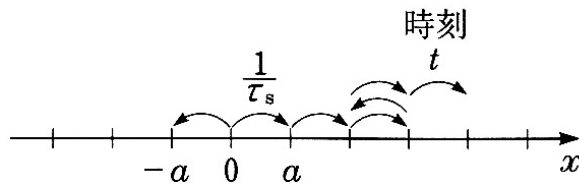


図 7.3 1次元ランダム・ウォーク

の様子

齋藤幸夫『結晶成長』（裳華房、2002年）

図7.3 1次元ランダム・ウォークの様子

$$M \text{ 回のジャンプのうち、} M_1 \text{ 回右へとぶ確率 } \Pr(M_1) = \frac{M!}{M_1!(M-M_1)!} \left(\frac{1}{2}\right)^M$$

$$\text{ある時刻 } t \text{ に粒子のいる位置の2乗平均 } \langle x^2 \rangle = Ma^2 = (a^2/\tau_s)t$$

(アインシュタインの式)

$$\text{ホッピングのエネルギー障壁を } E_{diff}, \text{ 前指数因子を } \nu \text{ とすると } \frac{1}{\tau_s} = \nu e^{-\frac{E_{diff}}{k_B T}}$$

ガウス分布→

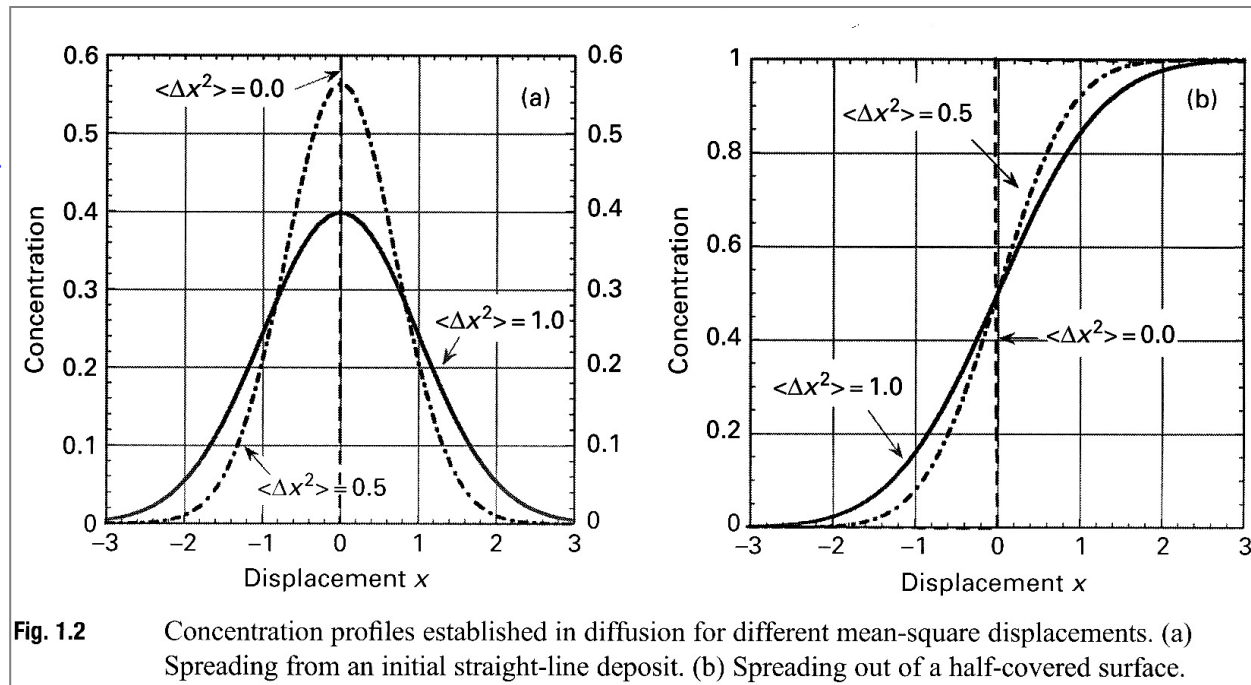
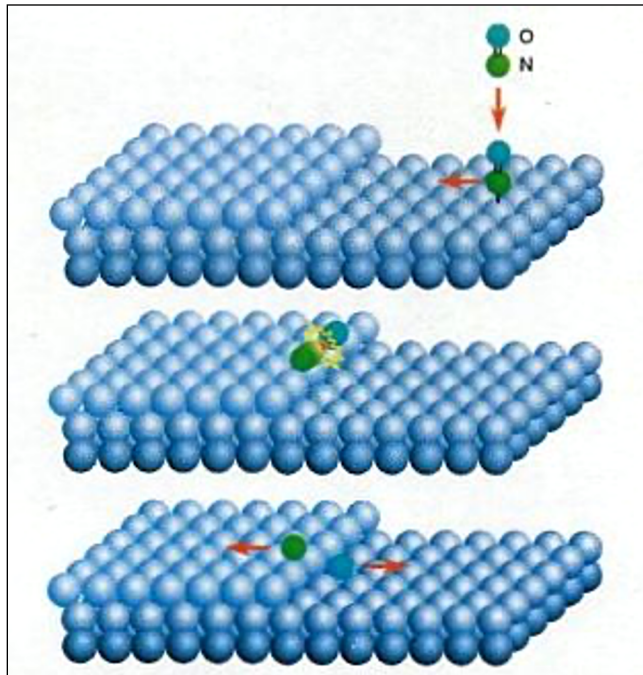


Fig. 1.2 Concentration profiles established in diffusion for different mean-square displacements. (a) Spreading from an initial straight-line deposit. (b) Spreading out of a half-covered surface.

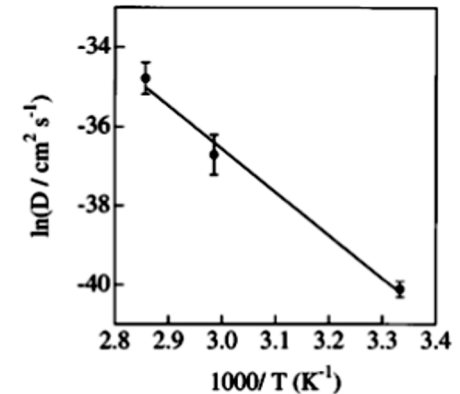
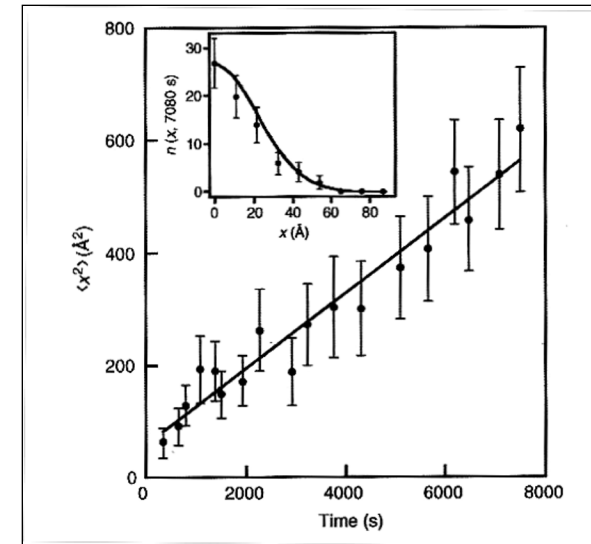
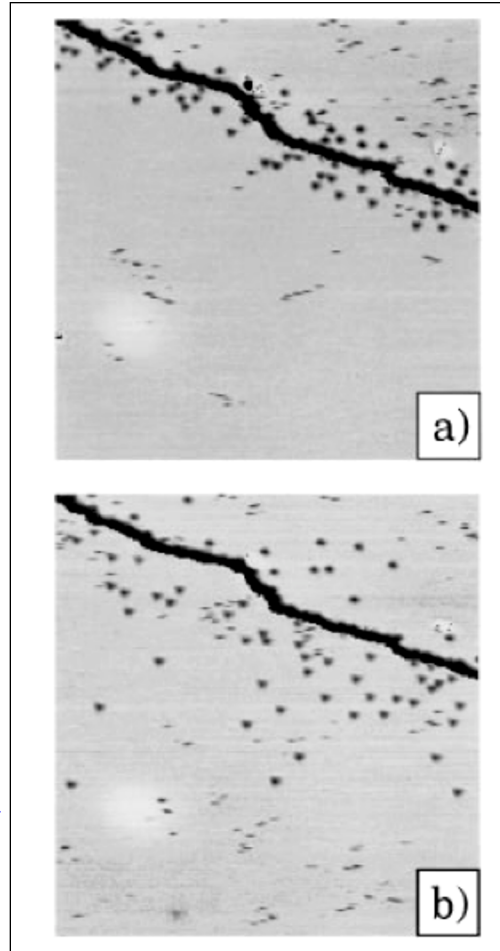
Grazyna Antczak and gert Ehrlich "Surface Diffusion" (Cambridge University Press, 2010) p3.fig1.2

STMによる表面拡散の直接観察: N on Ru(001)

NO on Ru(001) $\rightarrow$ N + O @step ($\sim 300\text{K}$)



STM: N原子が黒く見える $\rightarrow$



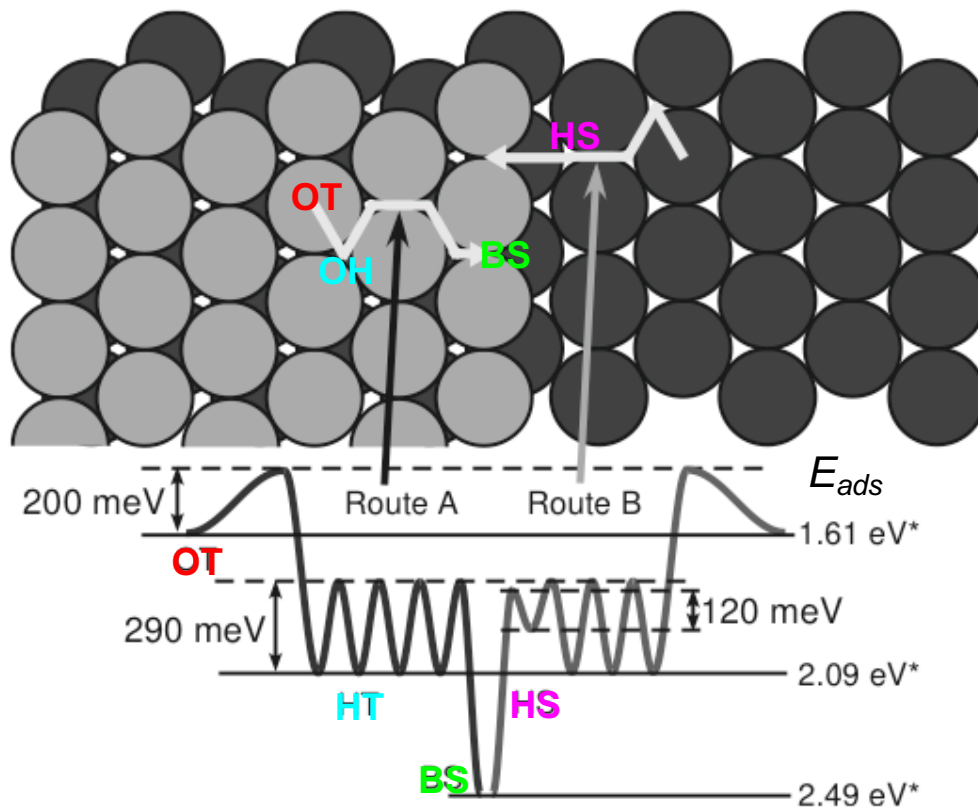
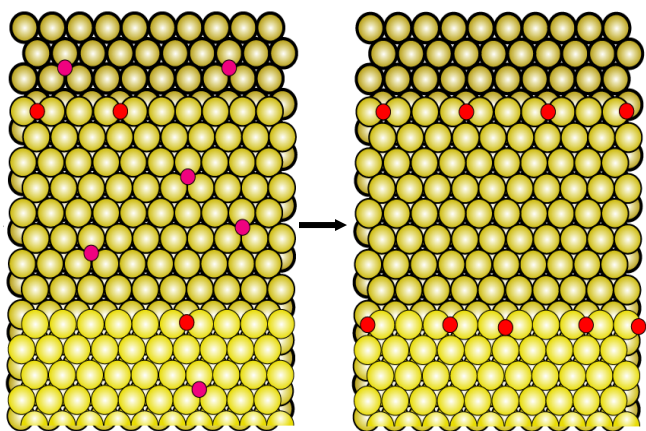
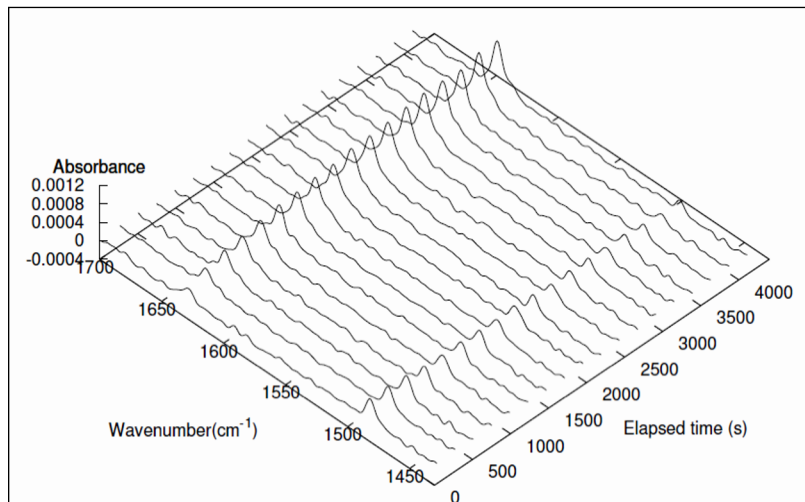
$$E_{\text{diff}} = 0.94 \text{ eV}$$

$$D_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

表面拡散の活性化エネルギーの実験的決定

NO diffusion on Pt(997)

時間分解表面赤外分光 (105 K, $\theta=0.017$ ML)



N. Tsukahara et al., Search for adsorption potential energy minima of NO on Pt(9 9 7) at 11 K, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3360.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602806002937>

N. Tsukahara et al., Adsorption states of NO on the Pt(1 1 1) step surface, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3360.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602806007503>

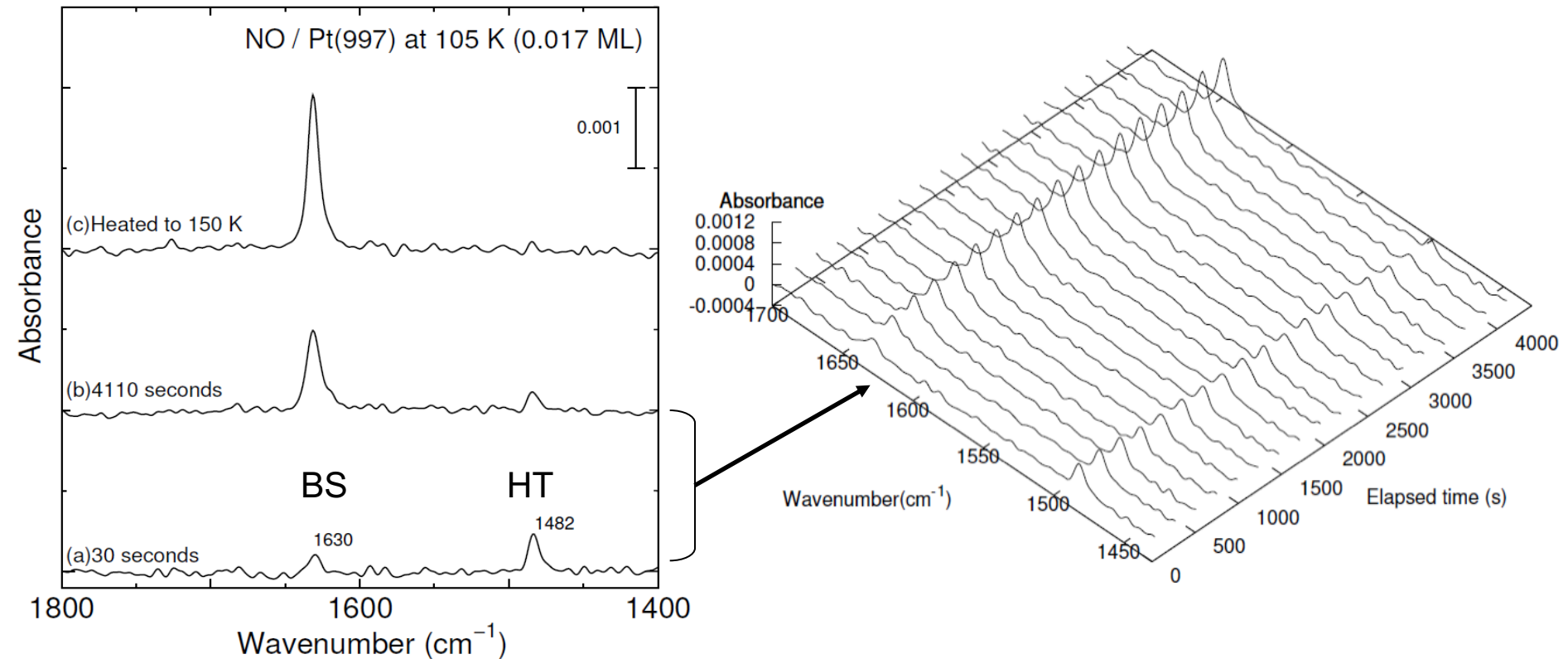
N. Tsukahara et al., Microscopic diffusion processes of NO on the Pt(997) surface, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 054701

<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2822136>

054701-7, fig9

054701-10, fig14

TR-IRAS at 105 K (0.017 ML)



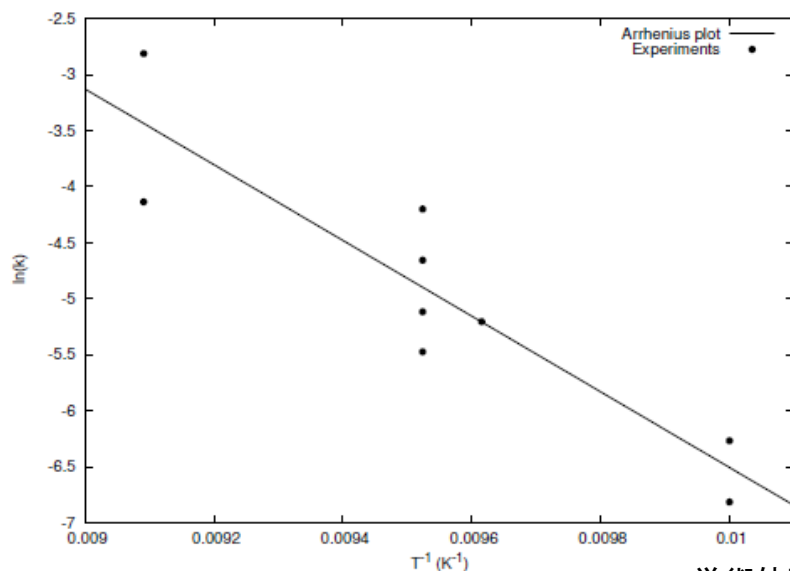
Hopping between hollow sites on the (111) terrace

Random walk

Finally trapped at a bridge sites on a step

Arrhenius plot of k (100 K ~ 110 K)

Temperature (K)	Coverage (ML)	k (s ⁻¹)	E_i (meV)
100	0.01	0.0019	5
100 (2nd trial)	0.015	0.0011	24
104	0.015	0.0055	16
105	0.011	0.0042	7
105 (2nd trial)	0.014	0.006	20
105	0.034	0.015	10
105	0.05	0.0095	10
110	0.01	0.016	20
110 (2nd trial)	0.022	0.06	10



Hopping between hollow sites on a terrace

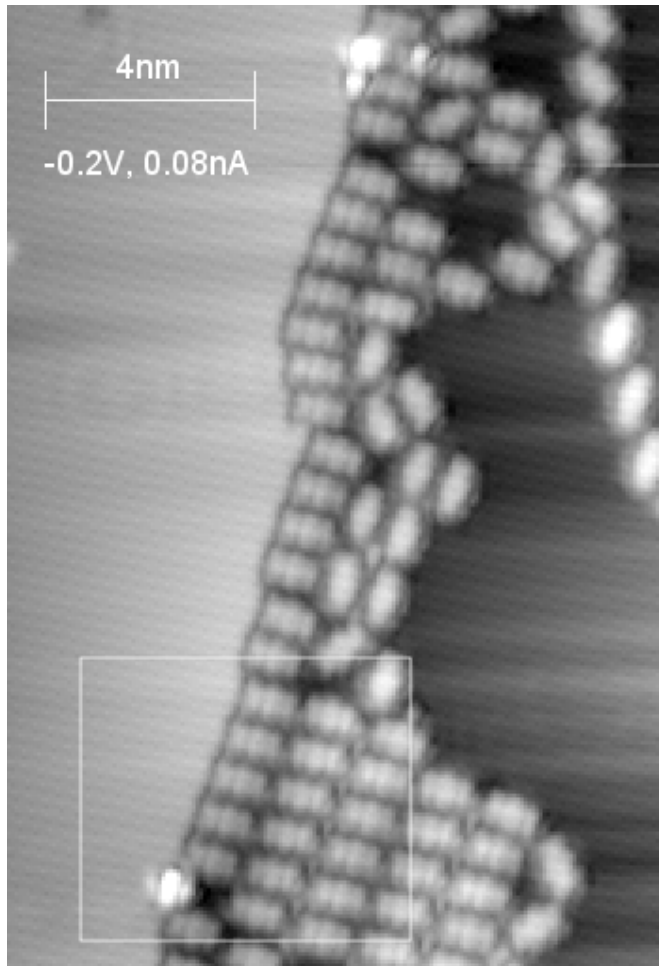
$$E_a \cong 290 \text{ meV}$$

$$\nu \cong 6.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

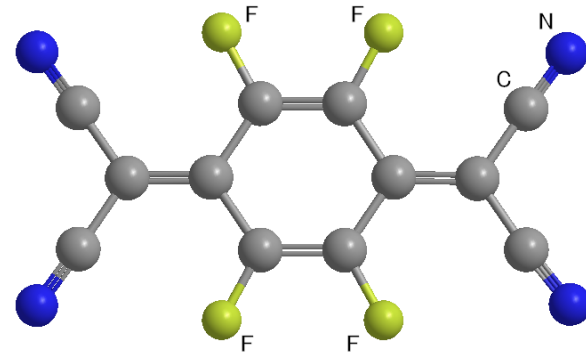
N. Tsukahara et al., Microscopic diffusion processes of NO on the Pt(997) surface, J. Chem. Phys. 128 (2008) 054701
<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2822136>
 054701-8, table2/fig12



STM of F4-TCNQ/Cu(100) @step



F4TCNQ



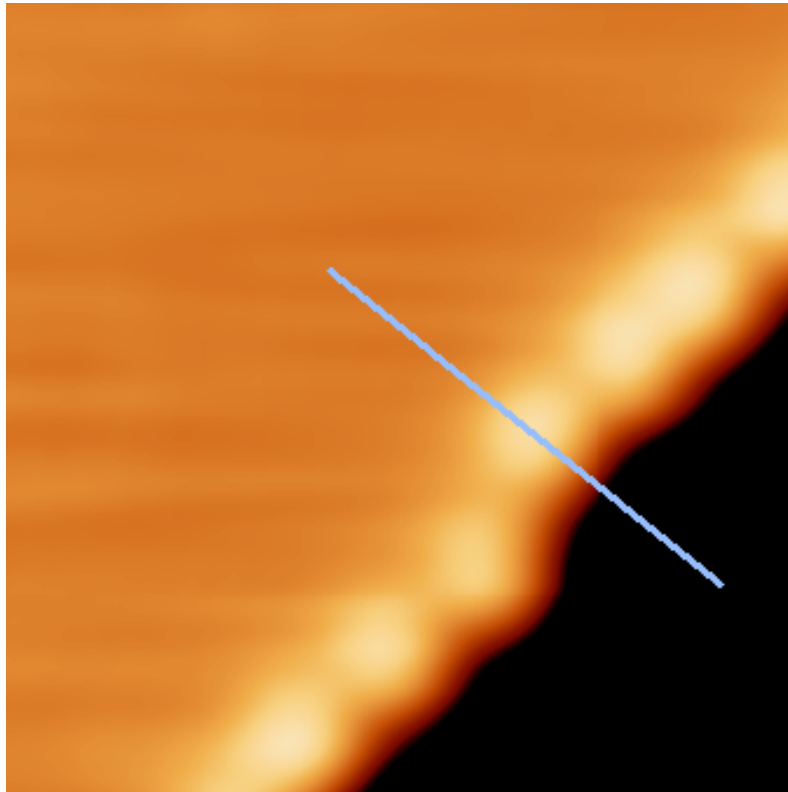
•強力なアクセプター分子
(電子が大好き：電子受容性)

室温で吸着させ、低温でSTM観察
表面を拡散し、ステップサイトから吸着している。

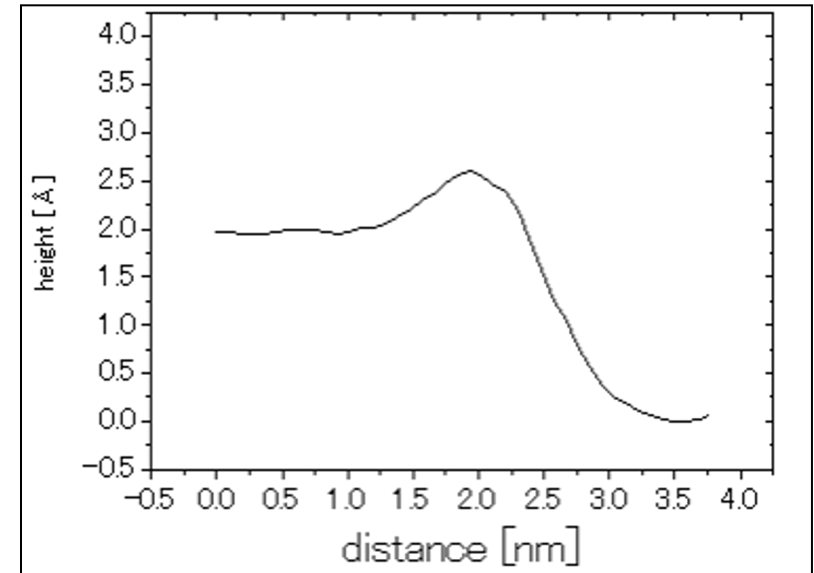
Step下端に特異的に吸着→スモルコフスキー効果(電子過剰サイト)

STM of K/Cu(100) @step

300 Kで吸着させ6 KでSTM観察：表面拡散の後，ステップでトラップ



$6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$, $I_t=45 \text{ pA}$, $V_s=0.1 \text{ V}$



典型的なドナー（電子供与性）

K：アルカリ金属 $K \rightarrow K^+ + e$

Step上端に特異的に吸着→スモルコフスキー効果（電子不足サイト）

G. Mizusawa et al., in preparation（東京大学物性研究所吉信研究室）

電子の浸み出し: 仕事関数、スモールコフスキー効果

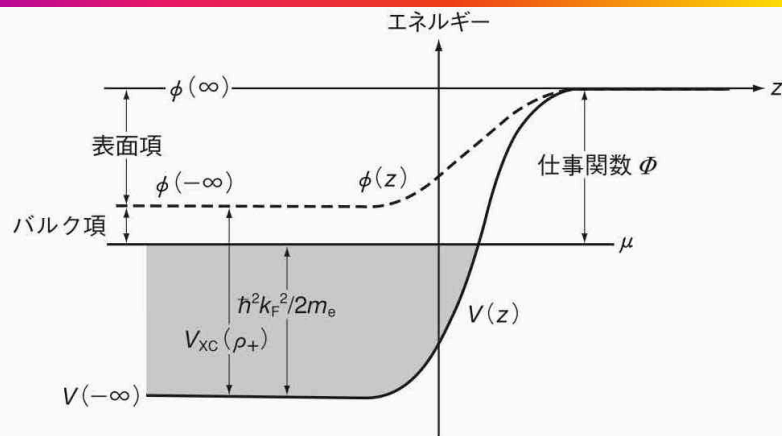


図 4.12 表面近傍のポテンシャル変化と仕事関数

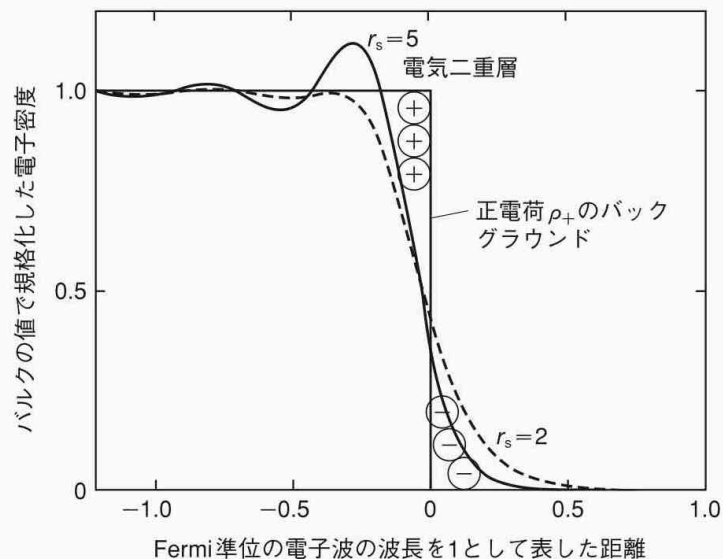


図 4.13 ジェリウム表面における電子密度

表面近傍で電気二重層が形成される。

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)
<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

p47 図4.12 表面近傍のポテンシャル変化と仕事関数

p48 図4.13 ジェリウム表面における電子密度

p50 図4.15 表面における電子の再分布 (Smoluckowski効果)

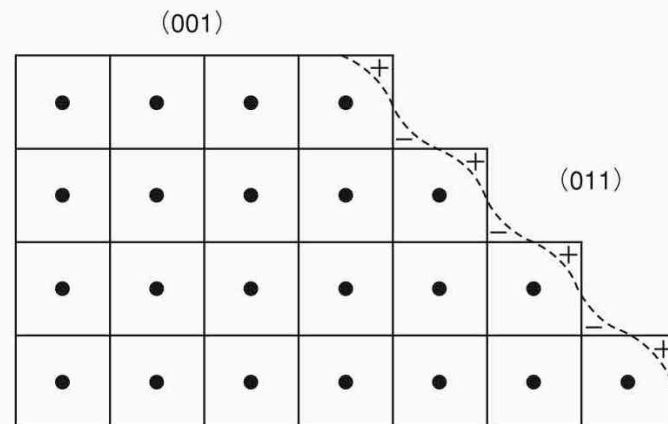
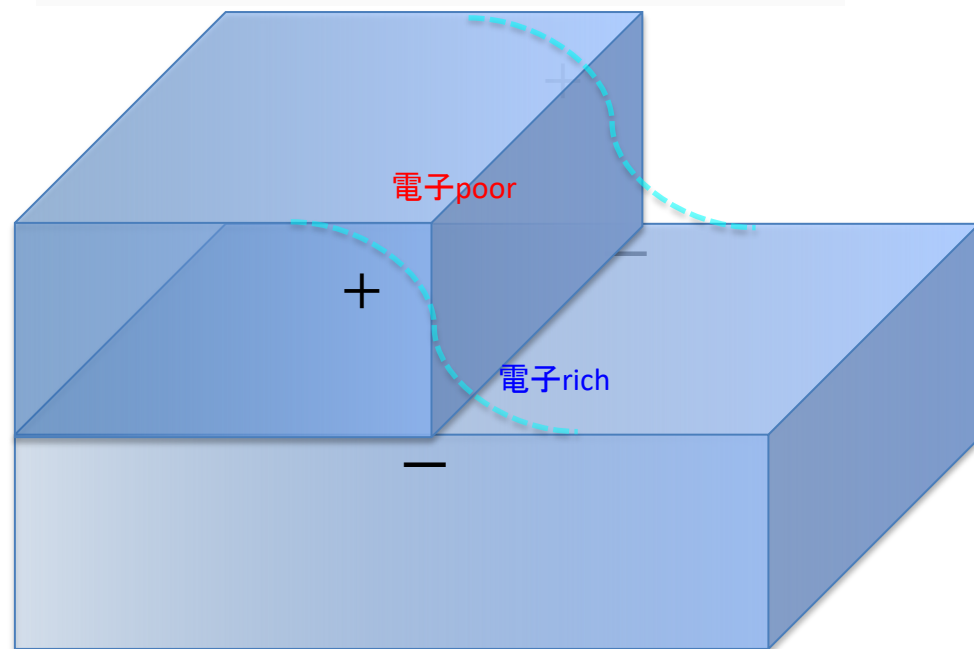


図 4.15 表面における電子の再分布 (Smoluckowski 効果)



表面に吸着した原子・分子の操作

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年) <https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>
p94 図1 Ni(110)表面上でSTM探針によりXe原子を並べて書いた"IBM"の文字
p95 図3 Ge(111)表面上でSn原子を並べて書いた"Sn"の文字

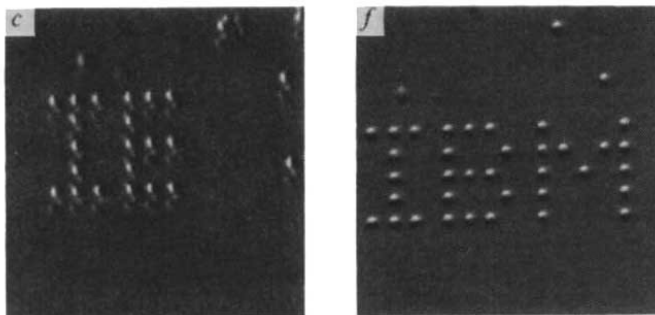


FIG. 1 A sequence of STM images taken during the construction of a patterned array of xenon atoms on a nickel (110) surface. Grey scale is assigned according to the slope of the surface. The atomic structure of the nickel surface is not resolved. The $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction runs vertically. a, The surface after xenon dosing. b–f, Various stages during the construction. Each letter is 50 Å from top to bottom.

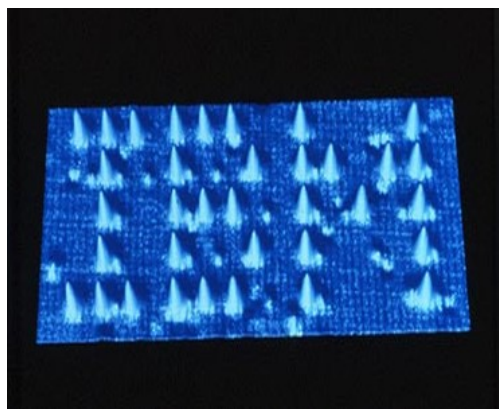
D. M. Eigler & E. K. Schweizer

Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope

Nature volume 344, pages 524–526 (05 April 1990)

<https://www.nature.com/articles/344524a0>

p525 fig1(c)(f)



"IBM" atoms

[https://www-](https://www-03.ibm.com/ibm/history/exhibits/vintage/vintage_4506VV1003.html)

[03.ibm.com/ibm/history/exhibits/vintage/vintage_4506VV1003.html](https://www-03.ibm.com/ibm/history/exhibits/vintage/vintage_4506VV1003.html)

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

Ag(110)表面上でのSTM探針によるFeカルボニ
ル分子の"合成"

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベー
シック表面化学』(化学同人、2010年)

[https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.h](https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html)
tml

p95 図2

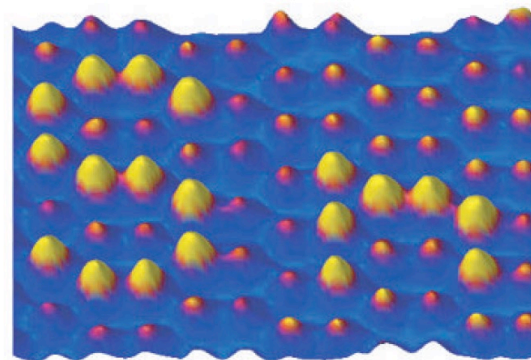


Figure 3 Final topographic NC-AFM image of the process of rearranging single atoms for the construction, at room temperature, of 'an atom inlay'. Image size is $7.7 \times 7.7 \text{ nm}^2$. The image was acquired with a cantilever oscillation amplitude of 157 Å, using a Si cantilever of 29.5 N m^{-1} measured spring constant, setting a frequency shift value of -4.6 Hz with respect to a free oscillation first-mechanical resonant frequency of 160.450 kHz.

Yoshiaki Sugimoto et al.,
Atom inlays performed at room
temperature using atomic force
microscopy
Nature Materials volume 4, pages 156–
159 (2005)
[https://www.nature.com/articles/nmat1](https://www.nature.com/articles/nmat1297)
297
fig3

STMを用いた単一分子の非弾性トンネル分光

Inelastic electron tunneling spectroscopy using STM (STM-IETS)

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

T. Komeda, Chemical identification and manipulation of molecules by vibrational excitation via inelastic tunneling process with scanning tunneling microscopy, Prog. Surf. Sci. 78 (2005) 41.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681605000262>
p49 fig2

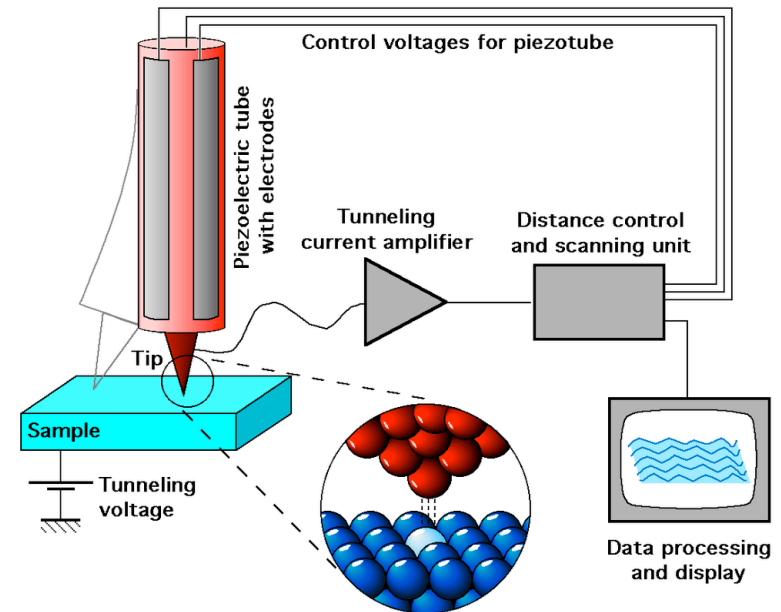
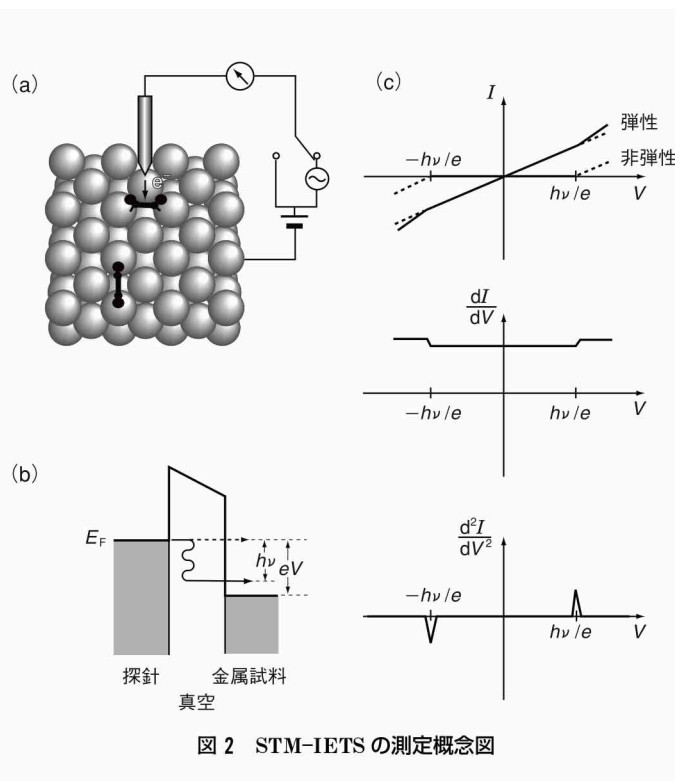


Image by Michael Schmid ,from Wikipedia Commons
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E8%B5%B0%E6%9F%BB%E5%9E%8B%E3%83%88%E3%83%B3%E3%83%8D%E3%83%AB%E9%A1%95%E5%BE%AE%E9%8F%A1#/media/File:ScanningTunnelingMicroscope_schematic.png
CC BY-SA 2.0 AT

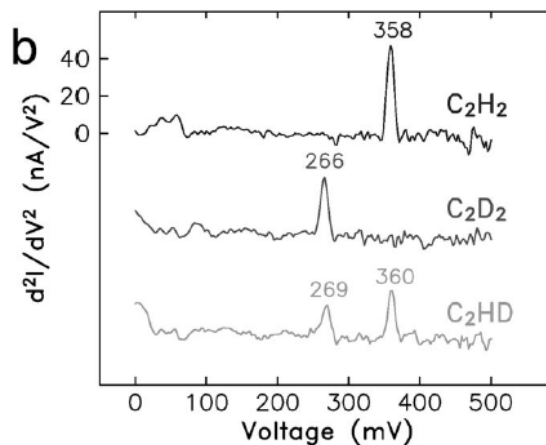
STM-IETS: 非弾性トンネル分光の原理とスペクトル



「ベーシック表面化学」より

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>
p201 図2 STM-IETSの測定概念図



W. Ho "Single Molecule Chemistry," J. Chem. Phys., 117, 11033-11061 (2002).
<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1521153>
fig4,b



Prof. Wilson Ho
2017/11/20@東大伊藤国際ホール

STM-IETS: acetylene on Cu(100)

単一分子の振動分光の成功
同じアセチレン分子でも同位体を区別できる！

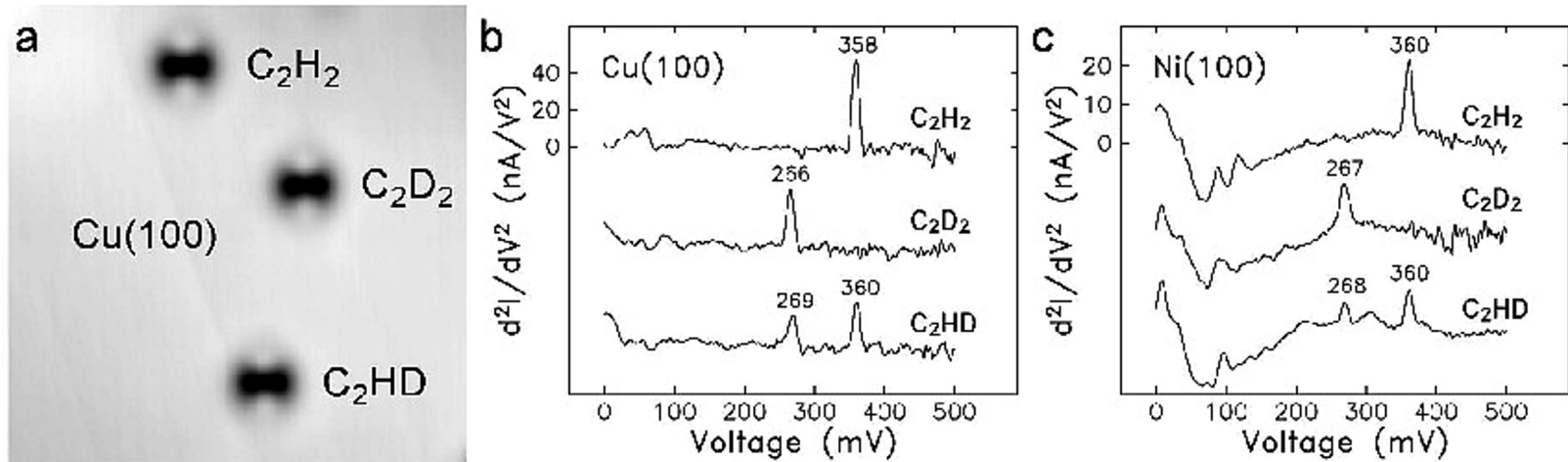


FIG. 1. STM image (a) and single-molecule vibrational spectra (b) of three acetylene isotopes on Cu(100) at 8 K. The vibrational spectra on Ni(100) are shown in (c). The imaged area in (a), $56 \text{ \AA} \times 56 \text{ \AA}$, was scanned at 50 mV sample bias and 1 nA tunneling current. Inelastic tunneling spectra in (b) are the average of 16 scans of 2 min each while the vibrational spectra in (c) are the average of 25, 50, and 222 scans for C₂H₂, C₂D₂, and C₂HD, respectively. Background spectra over the bare surfaces have been subtracted. A rms modulation voltage of 5 mV at 200 Hz was used. The tip was positioned over the center of the molecule in the recording of the spectra and was fixed in position vertically to give a dc tunneling current of 1 nA at 249 mV sample bias.

B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, Localization of Inelastic Tunneling and the Determination of Atomic-Scale Structure with Chemical Specificity, PRL 82 (1999) 1724.
<https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.82.1724>
p1725 fig1.

トンネル電子によるCO分子の表面とティップ間のホッピング

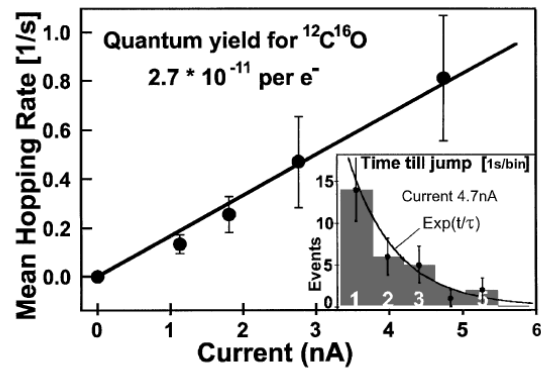


FIG. 2. Mean hopping rate of “normal” $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ molecules at 2.7 V bias versus current. The rates were calculated from the distribution of hopping times, which is plotted for 2.7 V bias and 4.7 nA current in the inset. The error bars indicate the error of the exponential fit of the hopping times.

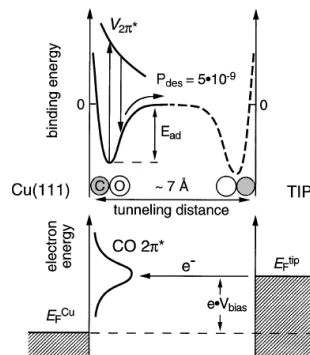


FIG. 4. Top part: potential curve of the bound state of a CO molecule between the Cu(111) substrate (left) and the STM tip (right). A higher binding energy on the tip is assumed. Virtually no overlap between the two potential wells occurs. Additionally the assumed potential curve $V_{2\pi^*}$ of the excited state is shown. The desorption process according to the MGR model is indicated with arrows. It has a yield per excitation of $P_{\text{des}} = 5 \cdot 10^{-9}$. Bottom part: At positive sample bias V_{bias} tunneling electrons from the STM tip (right) can transiently occupy states of the sample between E_F and $e^- V_{\text{bias}}$. Thus, at 2.4 V bias the electrons start tunneling into the $2\pi^*$ state.

L. Bartels, et al.,
 Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)
 Phys. Rev. Lett. 80, 2004 (1998)
<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.80.2004>
 p2005 fig2, p2006 fig4

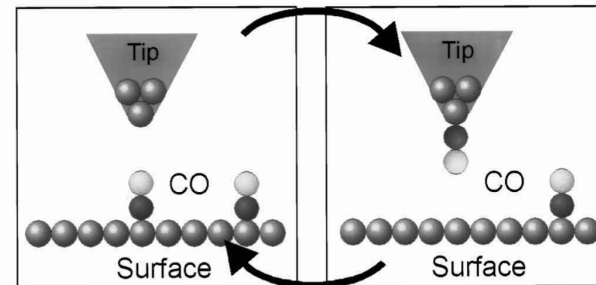


FIG. 1. Idealized sketch of the picking up and putting down procedures of CO molecules on Cu(111). Notice that the CO stands upright on the surface and has to switch its orientation when being transferred to the tip.

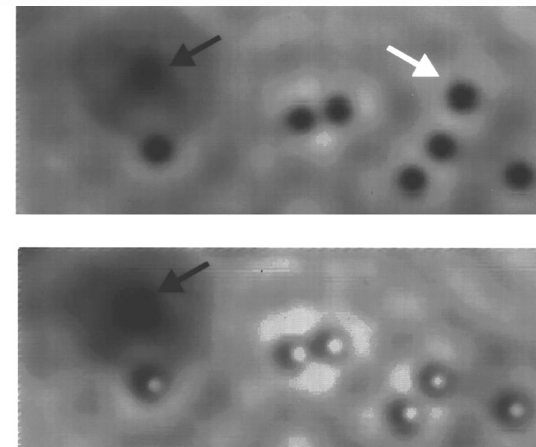


FIG. 4. (a) STM image of Cu(111) with $\sim 1\%$ of a ML oxygen adsorbed at room temperature and some CO adsorbed at 15 K as taken with a metal tip. All adsorbates appear as indentations (dark spots). (b) Same part of the surface imaged after picking up the adsorbate indicated with a white arrow in (a). All adsorbates appearing as protrusions (white spots) correspond to CO molecules (compare Fig. 3). The adsorbate still appearing as an indentation (black arrow) is hence identified as oxygen. Oxygen adsorbates could also not be picked up. Imaging conditions: 40 mV and 0.8 nA.

Bartels et al., Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 213.
<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.119503>
 p213 Fig1, p215 fig4

CO吸着したTipによる超高分解能AFM像

The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy

Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter

Liljeroth, Gerhard Meyer

Science 28,2009:

著作権等の都合により、

ここに挿入されていた画像を削除しました

Cu(111)のSTM,AFMイメージ画像および顕微鏡写真

TGross et al., The Chemical Structure of a Molecule

Resolved by Atomic Force Microscopy, *Science*

325(2009)1110.

<http://science.sciencemag.org/content/325/5944/1110>.

ong

fig1

Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy

Akitoshi Shiotari, Yoshiaki Sugimoto

Nature Communications 8 (2017)

<https://www.nature.com/articles/ncomms14313>

Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy

Akitoshi Shiotari, Yoshiaki Sugimoto

Nature Communications 8 (2017)

<https://www.nature.com/articles/ncomms14313>

Fig1

CC BY 4.0

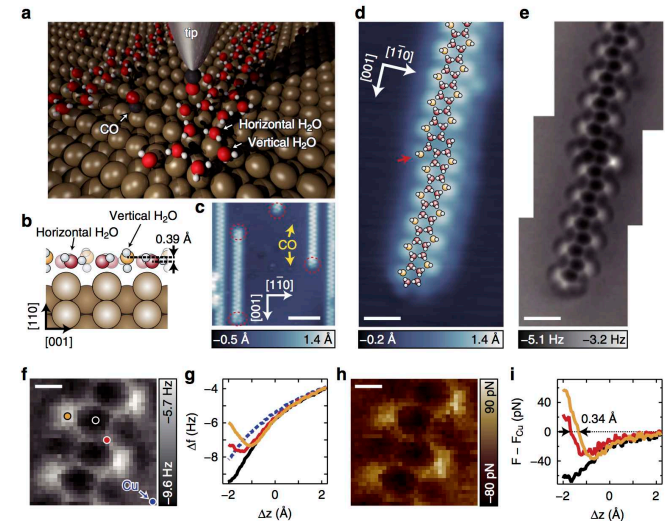


Figure 1 | Visualization of pentagonal water chains and their defects. (a) Schematic of STM/AFM measurement for pentagonal water chains on Cu(110) with a CO-terminal tip. Red, black, white and brown spheres show O, C, H and Cu atoms, respectively. (b) Side-view schematic of the water chain²². Red (yellow) spheres represent O atoms of horizontal (vertical) H₂O. (c) STM image of the water chains on Cu(110) with a CO-terminal tip (sample bias V = 30 mV, tunnelling current I = 20 pA). The zigzag chains have terminals (red ellipses). (d, e) STM (V = 30 mV, I = 20 pA) and AFM (V = 0 mV, oscillation amplitude A = 2 Å) images, respectively, of a water chain including a kink and a terminal. An atomic structure of the chain is superposed in d. Note that the other possible structure is shown in Supplementary Fig. 5. The tip height in e was set over the bare surface under the same conditions as in d. (f) Δf map of the pentagonal chain at a tip height Δz = -2 Å (A = 1 Å). (g) Δf(Δz) curves recorded over the markers in f. (h) Force map of the chain at Δz = -1.95 Å after subtraction of the force for the bare surface F_{Cu}. (i) Force curves over the markers in f after subtraction of F_{Cu}(Δz). Scale bars, 50 Å (d, e); 3 Å (f, h).

「君たちは何のために研究するのか？」

ブレヒト「ガリレイの生涯」より

ブレヒト「ガリレイの生涯」第14場より:

ガリレオ・ガリレイは上記の問いを発し、次のように続けた。「**科学の唯一の目的は、人間の生存の辛さを軽くすることにあると私は思うんだ。**もし科学者が欲の強い権力者に脅かされて、**知識のための知識を積み重ねることに満足するようになったら、科学は不健全になり、君たちの作る機械も新たな苦しみを生み出すことにしかないかもしれない。……**」。

第3場:ガリレイの友人ザグレド「……権力者たちが真理を知ってしまったような男を自由にうろうろさせると思うかね……」

第13場:ガリレイの弟子アンドレア「英雄のいない国は不幸だ!」……ガリレイ「違うぞ、英雄を必要とする国が不幸なのだ」。

日本語訳:「ガリレイの生涯」(岩淵達治訳, 岩波文庫)と「ガリレオの生涯」(谷川道子訳, 光文社新訳文庫)がある。

欲の強い権力者に支配された不健全な科学だけは避けねばならない。なぜなら、人間の生存の辛さを大きくすることにつながりかねないから。

アンソロジー

ルイ・パスツール

- 1.準備を怠るものには、チャンスは決して訪れない。In the fields of observation chance favors only the prepared mind. 原文：Dans les champs de l'observation le hasard ne favorise que les esprits préparés. (1854年12月7日のリール大学の講義にて)
- 2.偉大な人々は目標を持ち、そうでない人々は願望を持つ。
- 3.私が目標を達成できた秘訣を教えよう。それは、絶対にあきらめないことだ。
- 4.科学と平和が、無知と戦争に勝利することを、私は確信している。

アルバート・セント=ジョージ

発見とは、万人の目に触れるものを見て、誰も考えなかったことを考えることである。

ロバート・パーク (R.L. Park)

科学は「イデオロギー、詐欺、愚かさ」と「真実」とを区別する唯一の方法である。

下村脩

科学の根源は興味と疑問と好奇心である。

梅棹忠夫

一般社会の理解と認識こそは、科学を押し進める最大の地盤である。

フランス人某教授

大学人は公僕であることを忘れるな。

参考図書

➤ 全般的

- ・廣田襄「現代化学史」(京都大学出版会)
- ・ベルトルト・ブレヒト「ガイレイの生涯」(岩波文庫)
- ・ジャン・ペラン「原子」(岩波文庫)

➤ 表面科学

- ・岩澤、中村、福井、吉信「ベーシック表面化学」(化学同人)
- ・日本表面科学会編、現代表面科学シリーズ1～6(共立出版)
- ・松本吉泰「分子レベルで見た触媒の働き」(講談社ブルーバックス)
- ・ John T. Yates, Jr. & J. Karl Johnson「エンジニアのための物理化学」(東京化学同人)
- ・G. Ertl “Reactions ad Solid Surfaces”(Wiley, 2009)
- ・Attard and Barnes “Surfaces” (Oxford Univ. Press, 1998)

➤ 熱力学、統計力学

- ・米沢富美子「ブラウン運動」(共立出版)
- ・Enrico Fermi “Thermodynamics” (Dover publications)
- ・バークレー物理学コース「統計物理」(丸善)
- ・中村伝「統計力学」(岩波全書)
- ・T. L. Hill “An introduction to statistical thermodynamics” (Dover)

➤ 量子力学、量子化学

- ・M. D. フェイヤー「絶対微小：日常生活を量子論で理解する」(化学同人)
- ・上羽 弘「工学系のための量子力学」(森北出版)
- ・ランダウ＝リフシッツ物理学小教程「量子力学」(ちくま文庫)
- ・R. ホフマン「固体と表面の理論化学」(丸善)
- ・森健彦「分子エレクトロニクスの基礎」(化学同人)