表面科学技術者資格認定問題集　基礎編　解答・解説　　2025.4.16 改訂

◎赤字の解答番号が正解

◎解答番号の右の（基礎＊＊／技術＊＊／分析法各論＊＊）は，関連問題

問１　次の文章中の (a)〜(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

量子力学では物質は粒子と波の二重の性質を持っていると考えられている．粒子性と波動性の関係はド・ブロイの関係としてよく知られており，波長 λ は運動量 p とプランク定数 h によって，λ ＝（　a　）であらわされる．粒子の運動量 p は質量 m と速度 v によって，p ＝（　b　）であり，一方，光の運動量は p ＝（　c　）である．ここで，ν は光の振動数，c は光速である．

1. (a) h/p ,　(b) mv^2 ,　(c) $h\nu^2/c^2$
2. (a) h/p ,　(b) mv^2 ,　(c) $h\nu/c$
3. (a) h/p ,　(b) mv ,　(c) $h^2\nu/c$
4. (a) h^2/p ,　(b) mv ,　(c) $h\nu/c$
5. (a) h/p ,　(b) mv ,　(c) $h\nu/c$

解説：（基礎１）　解答 5

物質は粒子と波の２重の性格を持っている．粒子性と波動性の関係はド・ブロイによって導かれ，波長 λ は　p の逆数に比例し，以下の関係にある．

$$\lambda = h/p$$

ここで，比例定数 h はプランク定数である．

物質の運動量は，質量 m と速度 v から，$p=mv$ であるが，光の運動量は，ド・ブロイの式から，

$$p=h/\lambda$$

なので，波長 λ と振動数 ν と光の速度 c の関係，$\lambda\nu=c$ を使って，

$$p=h\nu/c$$

が得られる．この式は，アインシュタインのエネルギーの式 $E=mc^2$ とプランクのエネルギー素量 $E=h\nu$ を等しいとして，光の運動量は mc と考えれば同等の式が導かれる．

問２　次の文章中の (a)〜(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

物質の運動量と物質波の波数は一対一の関係にあり，両者はベクトル表示が出来る．波数の大きさが $2\pi/\lambda$ なので，運動量ベクトル $\boldsymbol{p}$ と波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の関係は $\boldsymbol{p}$ ＝（　a　）となり，波の進行方向と運動の方向は等しいことがわかる．

電子回折や電子顕微鏡で使われる電子線の波長とエネルギーの関係は相対論を考慮しなければ，エネルギー E を eV で表し，波長を Å であらわすと，λ ＝（　b　）である．また光の波長とエネルギーの関係は λ ＝（　c　）である．

1. (a) $h^2\boldsymbol{k}/2\pi$,　(b) $150.4/E$,　(c) $1.24\times10^4/E^2$
2. (a) $h^2\boldsymbol{k}/2\pi$,　(b) $(150.4/E)^{1/2}$,　(c) $1.24\times10^4/E^2$
3. (a) $h\boldsymbol{k}/2\pi$,　(b) $150.4/E$,　(c) $1.24\times10^4/E$
4. (a) $h\boldsymbol{k}/2\pi$,　(b) $(150.4/E)^{1/2}$,　(c) $1.24\times10^4/E$
5. (a) $h\boldsymbol{k}/2\pi$,　(b) $(150.4/E)^{1/2}$,　(c) $1.24\times10^4/E^2$

解説：（基礎２）　解答 4

ド・ブロイの式$p=h/\lambda$，および波数と波長との関係$k=2\pi/\lambda$から$p=hk/2\pi$と書け，これをベクトルで書くと$\vec{p}=h\vec{k}/2\pi$となる．一方，エネルギーEと運動量pとの関係は$E=p^2/2m$であり，また加速電圧Vのときには$E=eV$（eは素電荷）と書けるので，

$$\lambda=\left(\frac{h^2}{2mE}\right)^{1/2}=\left(\frac{h^2}{2meV}\right)^{1/2}$$

プランク定数，電子の質量，素電荷の値を代入すると$\lambda=(150.4/V)^{1/2}$ [Å]となる．よって$E=150$eV のときに$\lambda=1$ Å，$E=15$ keV で$\lambda=0.1$ Å となる．数値はともかく，波長がエネルギーの平方根に反比例することが重要．一方，電磁波のエネルギーはアインシュタインの関係式$E=h\nu$（νは振動数），波長は$\lambda=c/\nu$なので，$\lambda=hc/E$．つまり，電磁波の場合，波長はエネルギーに反比例する．プランク定数，光速度と素電荷の値を代入し，Eを eV 単位で表すと$\lambda=1.24\times10^4/E$ [Å]となる．よって 1 eV のエネルギーの光の波長は 1.24 μm，100 eV の光の波長は 12.4 nm となり，電子波よりずっと長いことがわかる．可視光は 400 nm から 750 nm の波長範囲なので，エネルギーは 2 eV 弱から 3 eV 強の範囲になる．1Å（0.1 nm）の波長のＸ線は 12.4 keV のエネルギーである．

問３　Ｘ線の波長（λ nm）とエネルギー（E eV）の関係を表す式はどれか．1～5 の番号で答えなさい．（プランク定数 $h=6.62\times10^{-34}$ J・s，光速度 $c=3.00\times10^8$ m，素電荷 $q=1.60\times10^{-19}$ C）

1. $\lambda=1.24\times10^{-2}/E$，2. $\lambda=1.24/E$，3. $\lambda=1.24\times10^3/E$，4. $\lambda=1.24\times10^{-2}/E^{1/2}$，5. $\lambda=1.24/E^{1/2}$

解説：（基礎３）　解答 3　　（技術２８）

基礎２の解説を参照．

電磁波のエネルギーはアインシュタインの関係式$E=h\nu$（nは振動数），波長は$\lambda=c/\nu$なので，$\lambda=hc/E$．つまり，電磁波の場合，波長はエネルギーに反比例する．プランク定数，光速度と素電荷の値を代入し，Eを eV 単位で表すと$\lambda=1.24\times10^4/E$ [Å]となる．よって 1 eV のエネルギーの光の波長は 1.24 μm，100 eV の光の波長は 12.4 nm となり，電子波よりずっと長いことがわかる．可視光は 400 nm から 750 nm の波長範囲なので，エネルギーは 2 eV 弱から 3 eV 強の範囲になる．1 Å（0.1 nm）の波長のＸ線は 12.4 keV のエネルギーである．

問４ ド・ブロイによれば電子の運動量（ p ）と波長（ λ ）の間には $\lambda = h/p$（ここで h はプランク定数）の関係がある．電子のド・ブロイ波長（ λ nm）とエネルギー(E eV)の関係を表す式はどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．ただし相対論的な補正を考えないとする（プランク定数 $h = 6.6\times10^{-34}$ J・s，素電荷 $q = 1.6\times10^{-19}$ C，電子質量 $m = 9.1\times10^{-31}$ kg）．

1. $\lambda=1.2\times10^{-2}/E$,　2. $\lambda=1.2/E$,　3. $\lambda = 1.2\times10^{3}/E$,　4. $\lambda=1.2\times10^{-2}/E^{1/2}$,　5. $\lambda=1.2/E^{1/2}$

解説：（基礎４）　解答 5　　（技術３０）

基礎２の解説を参照．

ド・ブロイの式$p = h/\lambda$，および波数と波長との関係$k = 2\pi/\lambda$から$p = hk/2\pi$と書け，これをベクトルで書くと$\vec{p}=h\vec{k}/2\pi$となる．一方，エネルギーEと運動量pとの関係は$E = p^2/2m$であり，また加速電圧Vのときには$E = eV$（eは素電荷）と書けるので，

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2mE}\right)^{1/2} = \left(\frac{h^2}{2meV}\right)^{1/2}$$

プランク定数，電子の質量，素電荷の値を代入すると$\lambda = (150.4/V)^{1/2}$ [Å]となる．よって$E = 150$eV のときに$\lambda = 1$ Å，$E = 15$ keV で$\lambda = 0.1$ Å となる．数値はともかく，波長がエネルギーの平方根に反比例することが重要．

問５　ド・ブロイによればすべての物質は波としての性質を持つ．He（ヘリウム）原子のド・ブロイ波長（ λ nm）と He 原子のエネルギー（E eV）の関係を表す式はどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．ただし，相対論的な補正を考えないとする．（プランク定数 $h = 6.6\times10^{-34}$ J・s，He 原子量 $M = 4.0$，アボガドロ数 $N_A = 6.0\times10^{23}$ /mol）

1. $\lambda=1.4\times10^{3}/E$,　2. $\lambda=1.4/E$,　3. $\lambda=1.4/E^{1/2}$,　4. $\lambda=1.4\times10^{-2}/E^{1/2}$,　5. $\lambda=1.4\times10^{-2}/E$

解説：（基礎５）　解答 4

基礎２の解説を参照すると，波長 λ と質量 m およびエネルギーE の関係は

$$\lambda=(h^2/2mE)^{1/2}$$

である．電子に対する波長は $1.2/E^{1/2}$ nm なので，He 原子の波長は電子の波長の$(m/M)^{1/2}$ 倍である．但し，ここで m は電子の質量．ヘリウム原子の質量は M/N_A なので，6.7×10^{-24} g=6.7×10^{-27} kg である．電子の質量は 9.1×10^{-31} kg なので，$(m/M)^{1/2}= 1.17\times10^{-2}$ である．従って，これを電子の波長にかけると，He 原子の波長は $1.4\times10^{-2}/E^{1/2}$ nm となる．

問６　電子の波長は相対論的補正を考慮しない場合，$\lambda=(h^2/2meV)^{1/2}$ で表される．ここで h はプランク定数（6.6×10^{-34} J・s），m は電子の質量（9.1×10^{-31} kg），e は電子の電荷（1.6×10^{-19} C），V は加速電圧である．透過電子顕微鏡で用いられる 100 kV の加速電圧における電子線の波長に近いものは次のうちどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

1．0.0012 nm,　2．0.0038 nm,　3．0.0054 nm,　4．0.012 nm,　5．0.038 nm

解説：（基礎６）　解答２　　（分析法各論９）

基礎２の解説を参照すると，波長 λ と質量 m およびエネルギーE の関係は

$$\lambda=(h^2/2mE)^{1/2}=(h^2/2meV)^{1/2}$$

である．プランク定数 h（6.6×10^{-34} J.s），電子の質量 m（9.1×10^{-31} kg），電子の電荷 e（1.6×10^{-19} C），および加速電圧 V（100 kV＝10^5 V）を用いて　$\lambda=(h^2/2meV)^{1/2}$ nm $=(1.5/V)^{1/2}$ nm $=(1.5/10^5)^{1/2}$ nm $=3.8\times10^{-3}$ nm となる．

問７　次の文章中の (a)～(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

原子は原子核と（　a　）から構成されている．元素を同定するとは，原子核を構成する（　b　）の数を決めることである．電子は近似的には他の電子により遮蔽された原子核からの（　c　）による中心力場中で運動していると考えられる．

1. (a) 陽子,　(b) 中性子,　(c) クーロン力
2. (a) 中性子,　(b) 中間子,　(c) 重力
3. (a) 電子,　(b) 陽子,　(c) クーロン力
4. (a) 電子,　(b) 陽子,　(c) 重力
5. (a) 陽子,　(b) 陽子,　(c) クーロン力

解説：（基礎７）　解答３

原子は正電荷を持つ原子核と負電荷を持つ電子からなる．原子核は内部構造を持ち，正電荷を持つ陽子と電荷を持たない中性子によりなっている（注１）．原子核の陽子数を原子番号という．同じ原子番号であっても，異なる数の中性子を持つ同位体が存在する（注 3）．電子の質量は原子核の質量に比べて非常に小さいので，原子の質量はほぼ原子核の質量に等しい．陽子の質量と中性子の質量はほぼ等しいので，同じ原子番号の原子であっても同位体によって質量が異なる．

歴史的には，物質はこれ以上分けられない純粋な構成要素（元素）から構成されている，と考えられていた．元素の化学的性質をもとに，古くからの経験を集大成して周期律表がまとめられた．その後，物質は原子から構成され，さらに原子の内部構造が明らかになるに及んで，周期律表は元素を構成する原子を原子番号の順番に規則的に並べたものであることが明らかになった．従って，元素を同定するとは，元素を構成する原子の原子番号，即ち陽子の数を決めることである．

電子は原子核の方向に電子と原子核の間の距離の二乗に反比例するクーロン力を受けて運動している（注 4）.

（注１）原子核中の核子（陽子および中性子の総称）はクーロン力ではなく，到達距離の短い核力で結合している.

（注 2）電気的に中性の原子では，電子の数と原子核中の陽子の数は等しい．これに対し，イオンでは陽子の数と電子の数は等しくない．例えば+1 価のイオンは原子核の陽子の数よりも電子の数が一つ少ない.

（注 3）例えば，原子番号 1 の水素原子の場合，陽子の数は 1 ケであるが，中性子の数が 0 ケ，1 ケ，2 ケの原子核を持つものが存在する．それぞれ軽水素，重水素，三重水素（トリチウム）という．トリチウムは安定ではなく，半減期 12.43 年で電子（β線）を放出してヘリウムに変わる.

（注 4）クーロン力は電子と原子核間の距離のみに依存する球対称のクーロンポテンシャルから導き出される．従って，電子は原子核の作る中心力場の中を運動していると考えることもできる．原子核周囲にに束縛される電子が一つの場合には，電子は裸の原子核によるクーロン力を受けるが，複数の電子が束縛される場合には，原子核のクーロン力は自己以外の電子により遮蔽されて弱められる.

問８　下記の文章中の (a)～(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい.

原子は原子核と電子から構成されている．電子のエネルギー準位は（　a　），方位量子数，磁気量子数，スピン量子数により決まる状態をとる．（　a　）の等しい状態のエネルギーは接近しており，元素特有の（　b　）を形成する．最外殻の電子は空間的に広がっているので，隣接した原子の距離が近づくと，近接した原子のポテンシャルの影響を受け相互に混ざり合い，原子間の化学結合あるいはエネルギーバンドの形成に寄与する．これに対して，（　c　）の準位は元素の化学的状態に大きく影響されることなく，元素固有の値をとる.

1. (a) 回転量子数,　(b) 結合状態,　(c) 内殻
2. (a) 主量子数,　(b) 殻構造,　(c) 核
3. (a) 回転量子数,　(b) 殻構造,　(c) 中間殻
4. (a) 主量子数,　(b) 結合状態,　(c) 内殻
5. (a) 主量子数,　(b) 殻構造,　(c) 内殻

解説：（基礎８）　解答 5

原子は正電荷を持つ原子核とその周囲に束縛された負電荷を持つ電子から構成されている．電子は原子核との間のクーロン力により束縛されて運動している（注 1）.

電子は単純な粒子ではなく，波としての性質を持ち，その運動はシュレーディンガー方程式により表わされる（注 2）．原子に束縛された波としての電子の運動は，時間により変動するこ

とのない定在波と呼ばれる定常状態にある．電子の状態を表す波が定在波となる条件から，波は動径方向の定在波の節の数に対応する主量子数 n（$n \geqq 1$：n は 1 以上の整数，節の数+1），中心の周りの円周に沿った定在波の節の数に対応する方位量子数 l（n-1 $\geqq l \geqq 0$：l は 0 以上，n-1 以下の整数），円周と垂直方向の定在波の節の数に対応する磁気量子数 m（$|m| \leqq l$ ：m は $-l$ 以上，l 以下の整数）により決まる状態のみが許される．さらに電子はスピンによる磁気モーメントを持っており，その向きによりスピン量子数 s は+1/2 または-1/2 をとる．原子に束縛された電子のエネルギーは n，l，m 及び s の組合せにより指定されるとびとびの離散的な値を持つ．

電子はエネルギーの低い準位からパウリの原理（注 3）に従って，量子数により指定される軌道を占有してゆく（注 4）．主量子数 n の軌道は $2n^2$ 個の電子を収容しうる（注 5）．主量子数 n の軌道に $2n^2$ 個の電子を収容した状態の電子密度は球対称で，全体としては角運動量をもたない．主量子数 n =1，2，3，4，……に属する電子軌道の集まりを電子殻と呼び，それぞれ K 殻，L 殻，M 殻，N 殻，……という名称を用いる．最大個数の電子が詰まってそれ以上電子の入ることができない殻を閉殻という．

原子が互いに独立して遠く離れて孤立している場合，内殻電子は原子核の強いクーロンポテンシを受けて原子核の最近傍に局在して存在し，大きな束縛エネルギーを持つ．一方，価電子（注 6）は，内殻電子による遮蔽により弱められた原子核のクーロンポテンシャルの中で比較的小さな束縛エネルギーを持ち，広い範囲に広がって存在する．

原子が近づいて，価電子の広がりの範囲と隣接する原子のポテンシャルが重なるようになると，価電子は隣接する原子に飛び移ることが出来るようになり，隣接する原子の価電子状態と混合し，もともとの原子の価電子状態とは異なる電子状態を形成する．その結果，化学結合あるいはエネルギーバンド構造が生じる．一方，原子核に強く束縛された大きな束縛エネルギーを持つ内殻の電子のエネルギーは，周囲の原子の影響をあまり受けず原子特有の値を持つ．

（注 1）基礎 7 の解説を参照．

（注 2）電子の状態は波動関数により表される．ここで波と呼ばれるものは波動関数のことである．波動関数で表される波は実体をともなったものではない．電子が波として記述できることは，電子の空間的な位置を指定できないことを意味する．波動関数の二乗が空間の特定の位置で電子が存在する確率密度を表している．シュレーディンガー方程式は実体をともなった波に対する類推から導き出されたものであるが，古典力学で現れる波の方程式とは異なる．

（注 3）パウリの排他律とも呼ばれる．パウリにより提出された“二つ以上の電子は，一つの原子の中で同一の量子状態を持つことが出来ない”という，量子力学の枠組みとは独立に電子の性質に要請される基本原理．原子に束縛された電子では，電子は同じ量子数（n，l，m 及び s）の状態をとることは出来ないことを意味する．

（注 4）古典力学的な描像によると，電子は原子核の周りを軌道運動する．これから，歴史的には電子の持つ運動状態を軌道と呼んでいた．ところが，シュレーディンガー方程式では電子の運動を波動として取り扱うので，もはや軌道という概念は成立しない．しかし，慣習的に空間的に広がりを持つ電子の状態を軌道と呼ぶ．軌道は空間概念であり，n，l 及び m により指定される軌道には s = +1/2 または-1/2 の 2 個の電子を収容

することができる．

（注 5）主量子数 n に対して方位量子数 l は 0 から n-1 までの n 個の全ての整数値をとる．それぞれの l に対して磁気量子数 m は $-l$ から l までの $2l$+1 個の全ての整数値をとる．従って，主量子数 n，方位量子数 l を持つ軌道には各軌道に s=1/2 及び s=-1/2 のスピン量子数の電子を入れることができることを勘案すると，最大で $2(2l+1)$個の電子を入れることができる．

また，主量子数 n を持つ電子の数は最大 $2n^2$ である．

$$\because \quad \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

（注 6）価電子（原子価電子ともいう）とは，最外殻の軌道をまわっている電子のことである．最外殻電子がちょうどその電子殻の最大収容数の場合，価電子の数は 0 とする．価電子以外の電子を内殻電子という．従って，希ガス元素（He, Ne, Ar, Kr, Xe は価電子を持たず，全て内殻電子であるということになる．

問９　次の文の (a)～(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

原子は原子核と電子から構成されている．原子核の周りの電子のエネルギー準位は n, l, m, s により指定される離散的な値を持つ．n は（　a　），l は方位量子数，m は磁気量子数であり，量子数 $n > 0$，$0 \leqq l < n$，$|m| \leqq l$ の条件を満たす整数のみが許容される．s は（　b　）と呼ばれ ±1/2 の値をとる．水素原子では，電子の束縛エネルギーは n のみに依存し，n が増加するに従い束縛エネルギーの値は 0 に近づき，$n = \infty$ で 0 となる．複数の電子がある原子の場合，電子間のクーロン反発およびスピン軌道相互作用により，同じ n を持つ電子であっても束縛エネルギーは l と s の組合せにより異なる値をとる．電子は束縛エネルギーの大きな軌道から（　c　）に従って順次詰まってゆく．

1. (a) 主量子数,　(b) スピン量子数,　(c) パウリの原理
2. (a) 主量子数,　(b) 回転量子数,　(c) パウリの原理
3. (a) 主量子数,　(b) スピン量子数,　(c) フント則
4. (a) 軌道量子数,　(b) 回転量子数,　(c) パウリの原理
5. (a) 軌道量子数,　(b) 回転量子数,　(c) フント則

解説：（基礎９）　解答 1

基礎７，８の解説を参照．

原子は正電荷を持つ原子核とその周囲に存在する負電荷を持つ電子から構成されている（注 1）．電子は単純な粒子ではなく，波動としての性質を持っており，その運動はシュレーディンガー方程式で表現される（注 2）．

電子 1 個と原子核しかない水素原子の場合，電子の運動に対するシュレーディンガー方程式

は解析的に解くことが出来る．水素原子では電子の束縛エネルギーは主量子数 n（>0）のみに依存し，方位量子数 l（$n > l \geqq 0$），磁気量子数 m（$|m| \leqq l$）及びスピン量子数 s（s=+1/2 または-1/2）にはよらない．これをエネルギーが縮退しているという．束縛エネルギーは n の逆数の二乗に比例して減少し，$n \to \infty$ で 0 となる．

方位量子数 l は電子の軌道運動の遠心力の目安を与える．l = 0, 1, 2, 3, --------である電子の軌道は，それぞれ s 軌道，p 軌道，d 軌道，f 軌道，------と呼ばれる（注 3）．

複数個の電子が存在する原子の場合，電子間のクーロン力による反発及びスピン軌道相互作用の結果，縮退が解けて電子のエネルギーは n のみではなく l 及び s に依存するようになる（注 4）．

最低エネルギー状態の原子では電子は，パウリの原理に従って（注 5）最も低いエネルギーの軌道から順番に軌道を占有する（注 6）．

回答選択肢(c) のフント則とは，開殻でどのように電子の軌道に電子が配置されるかに関する経験則である．開殻のエネルギーを最小にする電子配置の S および L を定める経験則がフント則であり，次のように述べられる．同じ n，l の軌道では，許される限りスピンを平行にして異なる軌道に電子を入れる配置が，最も安定な電子配置である．すなわち，同じエネルギーの軌道が存在するのであれば、電子が軌道に入るとき、別の軌道から順に入る

（注 1）基礎 7 の解説を参照のこと．

（注 2）基礎 8 の解説を参照のこと．

（注 3）古典力学的な描像によると，電子は原子核の周りを軌道運動する．これから，歴史的には電子の持つ運動状態を軌道と呼んでいた．ところが，シュレーディンガー方程式では電子の運動を波動として取り扱う．電子が波として記述できることは，電子の空間的な位置を指定できないことを意味する．シュレーディンガー方程式の解は波動関数として与えられる．波動関数の二乗が空間の特定の位置で電子が存在する確率密度を表している．従って，もはや軌道という概念は成立しない．しかし，慣習的に空間的に広がりを持つ存在確率で与えられる電子の状態を軌道と呼ぶ．軌道は空間概念であり，n，l 及び m により指定される軌道には s=+1/2 または-1/2 の 2 個の電子を収容することができる．

主量子数 n，方位量子数 l の軌道を nl と表記する．例えば 1s，2s，2p，3s，3p，3d 等．

（注 4）原子を取り巻く電子が 2 個以上になるとシュレーディンガー方程式は解析的には解くことが出来なくなる．電子間の反発の結果，原子核からのクーロン力が遮蔽されて弱くなる．同じ n であっても l の値が小さい電子軌道は l の値が大きい電子軌道の内側で大きな分布確率となっている．その結果，l の値が大きい電子軌道に対する原子核からのクーロン力は l の値が小さい電子軌道に対するものより遮蔽される．その結果，l の値が大きい電子軌道に対する束縛エネルギーは l の値が小さい電子軌道に対する束縛エネルギーよりも小さくなる．

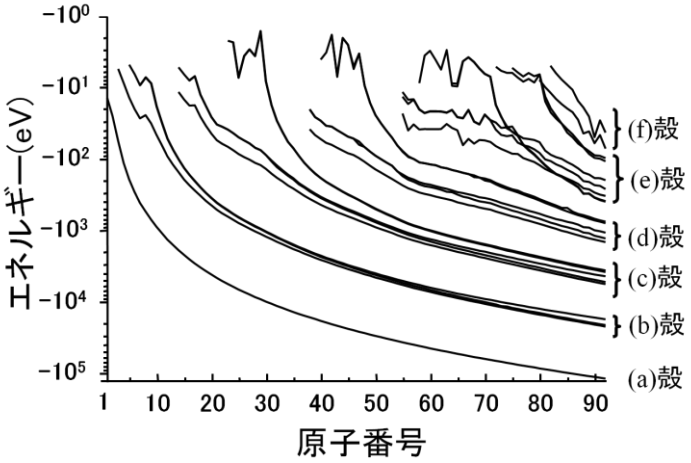
スピン軌道相互作用は電子のスピンと軌道角運動量角度に依存する相互作用である．スピン軌道相互作用は，原子番号の 4 乗に比例して大きくなる．従って，軽い原子では弱く，重い原子では強く働く．

（注 5）パウリにより提出された“二つ以上の電子は，一つの原子の中で同一の量子状態を持つことが出来ない”という，量子力学の枠組みとは独立に電子の性質に要請される基本原理．電子は n，l，m により指定される電子の軌道（電子状態）には 2 個の電子（スピン量子数の異なった電子）を収容することができる．

（注 6）ある電子の軌道にある電子の束縛エネルギーは原子番号が小さいうちは主量子数の順番で決まる．

ところが，電子間のクーロン力による反発及びスピン軌道相互作用の結果，主量子数 n が大きくなってゆくと 3d 軌道よりも 4s 軌道にある電子の束縛エネルギーの方が大きくなる．このような逆転は 5s 軌道と 4d 軌道でも現れる．

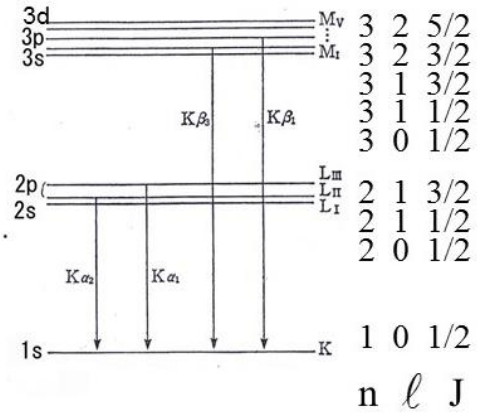
問１０　原子は原子核と電子から構成されている．電子のエネルギー準位の原子番号依存性を右図に示す．電子のエネルギー準位は主に主量子数により決まり，方位量子数，磁気量子数，スピン量子数の違いによるエネルギー差はそれ程大きくない．下図の(a)～(f)は主量子数 1～6 までの殻準位を表す．(a)～(f)に入る記号として正しいのはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．



	(a),	(b),	(c),	(d),	(e),	(f)
1.	*s*,	*p*,	*d*,	*e*,	*f*,	*g*
2.	S,	P,	D,	E,	F,	G
3.	A,	B,	C,	D,	E,	F
4.	K,	L,	M,	N,	O,	P
5.	L_1,	L_2,	L_3,	L_4,	L_5,	L_6

解説：（基礎１０）　　解答 4

原子のなかの核外電子のエネルギーは量子化され，図に示すように，エネルギーの低いほうから，つまり主量子数 n = 1, 2, 3, 4, …に対して，K 殻，L 殻，M 殻，N 殻, …と呼ばれている．方位量子数 ℓ はそれぞれの殻で 0, 1, 2, …, n-1 の値を取り，それぞれ軌道角運動量を表して電子分布の形を決めている．K 殻は$\ell = 0$しかないので 1s 軌道のみから成る．L 殻は$\ell = 0$と 1 を取るので，2s 軌道と 2p 軌道から成る．磁気量子数 m は，$-\ell, -\ell+1, \ldots, +\ell$ の$2\ell + 1$個の値を取る．よって，s 軌道は 1 個の軌道であるが，p 軌道は 3 個（p_x, p_y, p_z），d 軌道には 5 個($d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x2-y2}, d_{z2}$)の軌道が存在し，それぞれの軌道に 2 個の電子（スピンアップとダウン）を収容することができる．実際の原子では，スピン軌道相互作用の

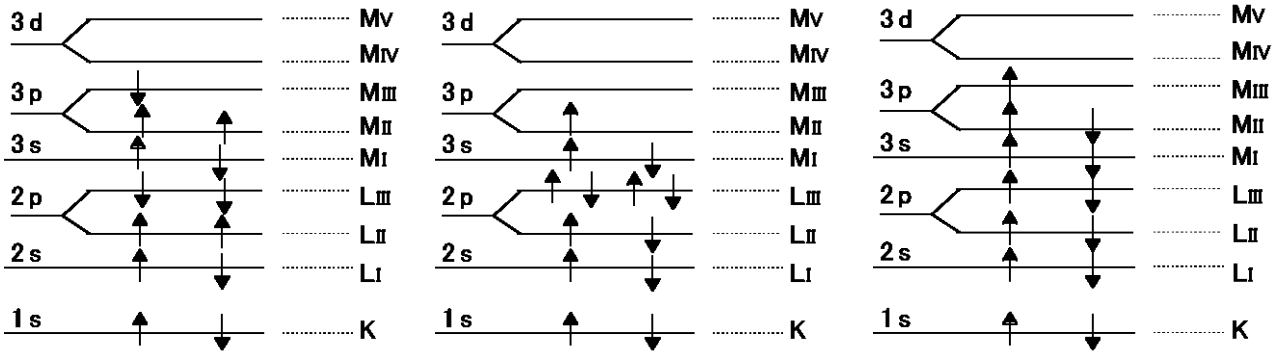


原子の核外電子のエネルギー準位と特性 X 線．n：主量子数，ℓ：方位量子数，J：全角運動量量子数

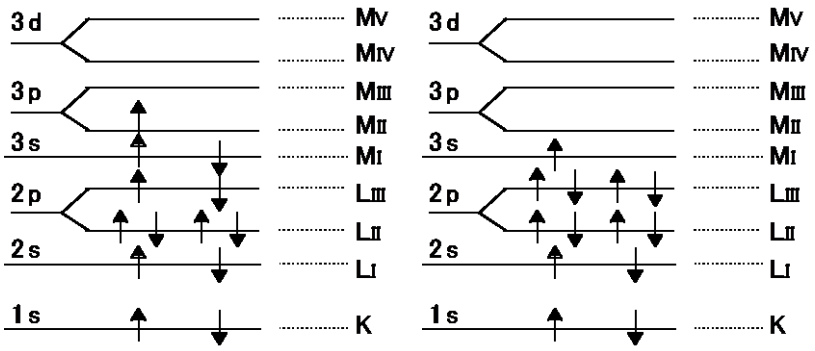
ため，軌道角運動量とスピン角運動量が別々に良い量子数ではなくなり，両者を合成した全角運動量 j が良い量子数となる．スピンの大きさは 1/2 なので，$j = \ell \pm 1/2$となり，s 軌道以外は２つのエネルギー準位に分裂し（スピン軌道分裂），それぞれが$2j + 1$個の電子を収容することができる．p 軌道($\ell = 1$)の場合，$j = 1/2, 3/2$であり，それぞれが２個と４個の電子を収容できる．よって L 殻は 2s 軌道，$2p^{1/2}$軌道，$2p^{3/2}$軌道の３つの準位（L_I～L_{III}）から成る．M 殻は 3s，3p，3d 軌道から構成され，後者二つはそれぞれ $3p^{1/2}$ と $3p^{3/2}$軌道，$3d^{3/2}$ と $3d^{5/2}$軌道に分裂する．よって M 殻は合計で５つ（M_I～M_V）のエネルギー準位に分裂し，それぞれが 2 個(3s), 2 個($3p^{1/2}$), 4 個($3p^{3/2}$), 4 個($3d^{3/2}$), 6 個($3d^{5/2}$)の電子を収容できる．これらは化学結合を作る価電子帯に対して内殻準位と総称される．

ちなみに K 殻にホールができ，上の準位の電子が落ち込むことによって発生する X 線を K 線（詳しくは，L 殻の電子が落ち込むときを Kα 線，M 殻の電子が落ち込む場合を Kβ 線），L 殻に落ち込むときの X 線を L 線と呼ぶ（右図）．

問１１　下図で，原子番号 13 の Al（アルミニウム）原子の基底状態電子配置として適切なものはどれか．1～5 の番号で答えなさい．



(1)　　(2)　　(3)



(4)　　(5)

解説：（基礎１１）　　解答 2

パウリの排他原理から，下の準位から各軌道にスピンアップとダウンの電子を入れる．$2p^{3/2}$

（L_{III}）軌道には 4 つの電子が入る．また，フント則より，可能な限りスピンを平行にして異なる軌道に電子を入れる配置となる．

問１２　物質の状態について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 平衡状態において複数の相が混在している系では，相間の化学ポテンシャルは等しい．
(b) 平衡状態において複数の相が混在している系では化学ポテンシャルは相によって異なる．
(c) 平衡状態からずれると化学ポテンシャルの低い相から高い相に粒子が移動して平衡状態に近づく．
(d) 平衡状態からずれると化学ポテンシャルの高い相から低い相に粒子が移動して平衡状態に近づく．
(e) 平衡状態における気体と固体の界面において，固体から脱離する粒子の数と気体から固体に吸着する粒子の数は等しい．
(f) 気体と固体の界面において，平衡状態では固体中から気体中への粒子の移動が多い．

1. (a) (f),　2. (b) (e),　3. (b) (f),　4. (a) (c) (e),　5. (a) (d) (e)

解説：（基礎１２）　解答 5

平衡状態：例えば 2 つの系 A と B があるとすると，A から B へのエネルギーの移動と B から A へのエネルギーの移動が等しい時に A と B は平衡状態にあるという．2 つ以上の系が存在する場合も，各々の系の間のエネルギーのやり取りが等しい，すなわち A と B が平衡で，B と C が平衡であれば，A と C も平衡となり，すべての状態間で平衡になっているときに，その系は平衡状態にあるという．

化学ポテンシャルは，1 分子（粒子）あたりのギブスの自由エネルギーである．なお，1 モルあたりのギブスの自由エネルギーを化学ポテンシャルということもある．

平衡状態で複数の状態が混在している場合は，複数の状態間で平衡が成り立っているために，それらの系の化学ポテンシャルは等しくなる．

同種の粒子からなる 2 つの系，たとえば，固体と気体の状態で，一方の系の化学ポテンシャルが高くなると，系の化学ポテンシャルは粒子数に比例するため，化学ポテンシャルの高い系から低い系へ粒子が移動して系を平衡に近づける．したがって，固体と気体の混在した系の平衡状態では，固体から気体へ脱離する粒子数と気体から固体に吸着する粒子数は等しくなる．

問１３　以下の文章中の (a)～(f) にそれぞれ選択肢 (i)～(iii) がある．適切な選択肢の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

異なる金属からなる平板 A，B の仕事関数に $\phi_A > \phi_B$ の関係がある．この２枚の金属平板を導体の線でつなぐと A は（　a　），B は（　b　）．また，導線でつないだ状態のまま２枚の金属平板間の距離を 1 nm 以下に近づけていくと両者の間には（　c　），また，（　d　）．さらに，B

に対して A に負の電圧をかけたまま 2 枚の金属平板間の距離を 1 nm 以下に近づけていくと，電圧をかけない場合と比較して，両者の間に（　e　），（　f　）．

(a) (i) 正に帯電し，　(ii) 負に帯電し，　(iii) 中性のまま

(b) (i) 正に帯電する，(ii) 負に帯電する，(iii) 中性のままである

(c) (i) 引力が働き，　(ii) 斥力が働き，　(iii) 力は働かず

(d) (i) A から B にトンネル電流が流れる，(ii) B から A にトンネル電流が流れる，(iii) トンネル電流は流れない

(e) (i) より大きな引力が働き，(ii) より大きな斥力が働き，(iii) 働く力が相殺され

(f) (i) A から B に電子がトンネルする，　(ii) B から A に電子がトンネルする，(iii) 電子のトンネル過程は起らない

1. (a) -(ii),　(b) -(i),　(c) -(i),　(d) -(iii),　(e) -(i),　(f) -(i)
2. (a) -(i),　(b) -(ii),　(c) -(i),　(d) -(ii),　(e) -(iii),　(f) -(iii)
3. (a) -(ii),　(b) -(i),　(c) -(i),　(d) -(i),　(e) -(ii),　(f) -(iii)
4. (a) -(iii),　(b) -(iii),　(c) -(iii),　(d) -(iii),　(e) -(i),　(f) -(ii)
5. (a) -(i),　(b) -(i),　(c) -(ii),　(d) -(ii),　(e) -(iii),　(f) -(i)

解説：（基礎１３）　　解答 1

仕事関数は，真空順位ε_{vac}と固体中の電子の化学ポテンシャルμの差によって定義される．仕事関数の異なる金属 A および B があってその仕事関数は$\phi_A > \phi_B$の関係にあると$\phi_A = \varepsilon_{vac} - \mu_A > \phi_B = \varepsilon_{vac} - \mu_B$より化学ポテンシャルの関係$\mu_A < \mu_B$を得る．

化学ポテンシャルの異なる金属を導線でつなぐと，電子は化学ポテンシャルの高い金属から低い金属に異動して各金属を帯電させる．$\mu_A < \mu_B$の場合，B から A に電子が移動して，A は負に B は正に帯電することにより電気的ポテンシャルを含めた化学ポテンシャルは等しくなる．このため，AB 間には引力が働くと同時に，金属 A と B の間には電位差$qV = \mu_A - \mu_B$が生じる．電気的エネルギーを含めた化学ポテンシャルが等しい金属 AB 間では（トンネル電流を含めて）電流は流れない．

金属 B に対して A に負電圧を加えると金属 A の表面の負電荷はさらに増加して，AB 間の引力は強くなる．この状態で AB 距離を近づけると 1 nm 以下となった場合，化学ポテンシャルの高い金属 A から金属 B へトンネル現象により電子が移動する．

問１４　以下の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

金属の表面に吸着した双極子をもつ分子の振動は赤外活性となり得るが，すべての振動モードが観測される訳ではない．金属上に置かれた電荷に対して金属内にみかけの鏡像電荷が生じるので，電気双極子に対しては金属内に鏡像電荷によるみかけの電気双極子が生じる．表面に吸着した分子の電気双極子と金属内のみかけの電気双極子の向きは，表面法線方向を向いた電

気双極子の場合は（　a　）であるのに対し，表面平行方向を向いた電気双極子の場合は（　b　）である．よって，分子に比べて波長の長い赤外光からみると前者の場合は実効的な双極子が（　c　）のに対し，後者では（　d　）．よって，赤外光を入射させて観察可能な振動モードは電気双極子が（　e　）を向いたものである．

1. (a) 反対向き，　(b) 同じ向き，(c) 2 倍になる，(d) 相殺される，　(e) 表面平行方向
2. (a) 同じ向き，　(b) 反対向き，(c) 相殺される，(d) 2 倍になる，　(e) 表面平行方向
3. (a) 反対向き，　(b) 同じ向き，(c) 相殺される，(d) 2 倍になる，　(e) 表面法線方向
4. (a) 同じ向き，　(b) 反対向き，(c) 2 倍になる，(d) 相殺される，　(e) 表面法線方向
5. (a) 反対向き，　(b) 同じ向き，(c) 2 倍になる，(d) 相殺される，　(e) 表面平行方向

解説：（基礎１４）　　解答 4

赤外分光法の解説（基礎１４および分析法各論８８，１０３，１０４）

赤外分光法はラマン分光法と同様に，原子間結合を直接的に反映した情報を与える特徴をもっており，振動スペクトル法とも呼ばれ，各種材料解析の有効な手段として種々の分野で応用されている．化学結合の振動には，結合が伸び縮みする伸縮振動や結合角が変化する変角振動があり，原子の変位が対称的な振動を対称振動，非対称な振動を非対称振動として吸収帯を帰属する．このほか，結合軸がねじれるひねり振動もある．これらの振動がすべてスペクトル上に現れるのではなく，赤外分光法とラマン分光法とでは選択則が異なる．非全対称振動やイオン結合の振動は赤外分光法で，全対称振動や共有結合性の振動はラマン分光法で強く観測される．これは，赤外吸収が生じるのは分子振動に伴う双極子モーメントの変化がある場合であり，ラマン散乱は分子振動に伴って分極率が変化する場合に生じることに由来する．

また，装置の光学系も異なり，ラマン分光法は主として可視レーザーを励起光源として用いることから，レーザー光による試料の損傷や蛍光による妨害を受けることがあるが，赤外光は可視光より光のエネルギーが 1 桁以上弱いので，試料損傷の問題は無視できる．

原理（分析法各論９０，１００）

赤外反射法は，金属，半導体などの鏡面上に吸着した化学種の振動のうち，表面に垂直な振動成分が赤外光と強く相互作用（表面選択律）し，高感度でスペクトルを得る．

全反射吸収スペクトル法（ATR: Attenuated Total Reflectance，全反射分光法，減衰全反射法）は，赤外線がプリズム内を全反射する際にプリズムの外側にわずかにしみだす光を利用する．入射角やプリズムの屈折率を変えることにより，薄膜などの深さ方向の分析もできる．

赤外顕微鏡は，対物鏡による試料の結像部にアパーチャーが設置され，アパーチャーを絞ることにより測定域を制限する．赤外光の回折などの問題から最小測定域は 10 μm 程度である．

赤外拡散反射は，粉体試料面から広い立体角にわたって反射される光を集光する．粉体試料や粉体に吸着した物質をそのまま測定するのに有効である．

赤外発光分析法は，試料を加熱することにより試料自身から発光する光を検出する．試料以外のすべての部分が低温であることが望まれる．

特徴（分析法各論９１への追加）

☆ 試料は気体・液体・固体等のいずれの形態でも測定可能で，適切な測定手法が選択できる．
☆ 高圧力下や溶液中などの in-situ 計測が可能である．
☆ スペクトル強度，吸収波数シフト，半価幅を利用して表面化学種の化学構造・配向・分子間相互作用についての情報が得られる．
☆ 非破壊分析が可能であり，検出感度は表面単分子層ないしそれ以下に達している．
☆ 最も良好なスペクトルが得られる一般的な方法は，KBr 等の錠剤透過法であり，薄膜を剥離するか赤外光に透明な担体に固定する．
☆ 金属等のように赤外線を透過しない物質およびその上に吸着した試料は，外部反射法で測定できる．透過でも反射でも測定したい試料部分に銀を 10 nm 以下の島状に蒸着してから測定すると吸収強度が著しく増強されるので，表面極微量物の検出方法として有効である．

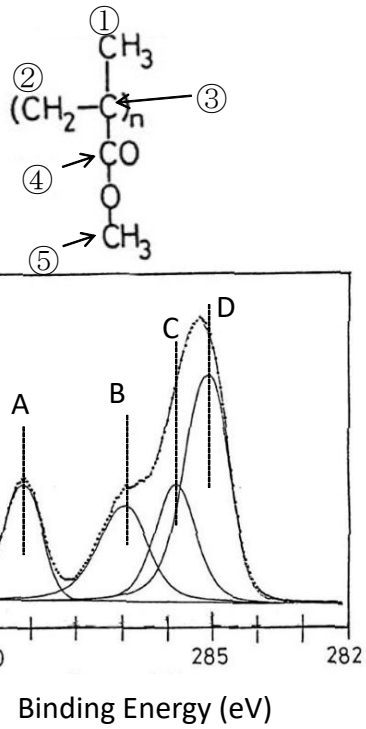
装置構成（分析法各論９２への追加）

フーリエ変換赤外分光装置は，光源，干渉計，試料室，検出器，コンピュータ部から構成される．できるだけ試料からの大きな透過吸収が得られるように干渉計からの出力ビームを絞って試料に照射する．いずれの測定法においてもバックグラウンドスペクトル測定に工夫を凝らす必要があり，通常は試料を取り除いて測定するが，必要に応じて試料のない鏡面，坦持物質，粉体，プリズム等を用意する．空気中の水蒸気や炭酸ガスによる赤外吸収がスペクトル測定の妨害となるので，全光路を乾燥吸気や窒素ガスでパージすることが大切である．

追加の解説（基礎１４および分析法各論１００，１０４）

・**高感度反射法（IR-RAS，RAS: Reflection Absorption Spectroscopy）**；金属表面に光を入射させると法線方向の電場が増強されることを利用する．すなわち，入射光と金属面上の法線により形成される平面を入射面として，その面内で振動する波（平行偏光，p 偏光）を大きな入射角で入射したとき，表面に存在する分子は光の電場と強く相互作用し，強い赤外吸収が検出される．

問１５　右図のポリマー分子の C1s 領域の光電子スペクトルを右下図に示す．分子中の番号を付した炭素はそれぞれ A～D のどのピークに帰属されるか．適切な組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．



	①	②	③	④	⑤
1.	B	B	C	A	D
2.	A	B	C	D	D
3.	C	D	D	B	A
4.	D	D	C	A	B
5.	D	B	A	C	D

解説：（基礎１５）　　解答 4　　（分析法各論５１）

分析法各論５１の解説を引用.

●**電気陰性度とピークシフトの関係**：注目原子と結合している原子がハロゲンや酸素のように相手から電子を奪うような（電気陰性度の大きい）原子の場合，注目原子は外殻の電子を奪われるためにその内殻の電子は原子核への束縛が強まり，結合エネルギーが高くなると考えると理解しやすい．一般的に，結合する相手の原子の電気陰性度が大きい原子と多数結合しているほど高結合エネルギー側（低運動エネルギー側）にピークがシフトする傾向がある．

問１６　以下の問 (a)～(d) の答えとして，適切な選択肢の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 仕事関数がそれぞれϕ_A, ϕ_B（$\phi_A > \phi_B$）の２種類の金属板Ａ，Ｂに，同じ波長の光を照射して電子を放出させた．放出される電子の運動エネルギーの最大値が大きいのはどちらの金属板から放出されるものか.

(b) 電気的に中性な金属の表面にも電気二重層が生じる．電気二重層のうち，外部から見て物質の外側にはどちらの電荷があるか.

(c) ステップをもたない平坦な表面と，多数のステップをもつ微傾斜表面ではどちらが仕事関数が小さいか.

(d) 電気陰性度の高い酸素原子が吸着すると，金属表面の仕事関数は大きくなるか，小さくなるか.

1. (a) 金属板 B,　(b) 正の電荷,　(c) 平坦面,　(d) 小さくなる
2. (a) 金属板 B,　(b) 負の電荷,　(c) 微傾斜面,　(d) 大きくなる
3. (a) 金属板 B,　(b) 正の電荷,　(c) 微傾斜面,　(d) 大きくなる
4. (a) 金属板 A,　(b) 負の電荷,　(c) 平坦面,　(d) 小さくなる
5. (a) 金属板 A,　(b) 負の電荷,　(c) 微傾斜面,　(d) 大きくなる

解説：（基礎１６）　　解答 2

●光を照射したとき物質から電子が放出される現象は光電子放出である．物質に入射する光のエネルギーを $h\nu$, 物質の仕事関数をΦ_Aとすると，放出される電子の運動エネルギーの最大値は$\varepsilon_A = h\nu - \Phi_A$で表される．それゆえ仕事関数が$\Phi_A$, Φ_B($\Phi_A > \Phi_B$)の２種類の金属板Ａ,Ｂの場合，$\varepsilon_A < \varepsilon_B$である．

●電気的に中性の金属には同数のイオンと自由電子が存在する．イオンはほとんど動かないが，自由電子は表面から外部ではイオンにより引き戻される．そのとき自由電子は表面に存在するイオンを超えて外部ににじみ出す．このため最表面には，外側には電子の負電荷，内側にイオンによる正電荷による電気二重層が生じる．

●微傾斜面の表面エネルギー：ある低指数面からθだけ傾いた微傾斜面を考える．この面はステップと低指数面からなるとする．ステップの高さを a，テラスの幅を na とすると，$\tan\theta = 1/n$ となる．ステップ 1 つ当たりのエネルギーをβとすると（βはステップの単位長さ当たりの

エネルギー増加分）この面の表面エネルギー$\gamma(\theta)$は

$$\gamma(\theta)=\gamma(0)+\beta/na=\gamma(0)+(\beta/a)\,|\tan\theta|$$

である．θが小さい場合，表面エネルギーは傾斜角とともに増加する．（基礎３８の**解説**を一部引用）

●酸素など電気陰性度の高い原子が表面に吸着されるとバルク中の電子が吸着原子に引き寄せられ，結果として表面に負電荷，吸着原子層より内部には正電荷を帯びた部分できて電気二重層が発生する．この電気二重層による電界はバルク内電子のエネルギーを下げる方向に働くので，仕事関数は大きくなる．

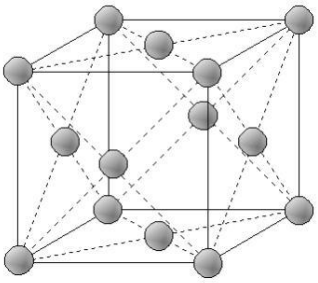
問１７　表面エネルギー（単位面積当たりのエネルギーを意味する）について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 表面エネルギーと表面張力は同じものの異なる表現である．
(b) 表面エネルギーはエネルギーであり，表面張力は力なので，本質的に異なる量である．
(c) 面心立方構造の表面の中で，表面エネルギーの一番小さい面は(111)面である．
(d) 面心立方構造の表面の中で，表面エネルギーの一番大きい面は(100)面である．
(e) 体心立方構造の表面の中で，表面エネルギーの一番小さい面は(110)面である．
(f) 体心立方構造の表面の中で，表面エネルギーの一番大きい面は(100)面である．

1. (a) (c) (f),　2. (b) (c) (f),　3. (b) (c) (e),　4. (a) (c) (e),　5. (b) (d) (f)

解説：（基礎１７）　解答 4

表面エネルギーと表面張力：表面エネルギーの定義は単位面積当たりのエネルギーであり，単位は J/m^2 である．ここで，エネルギーの単位 J は力の単位 N と長さ m によって，J=N･m なので，表面エネルギーの単位は N/m でもある．これは単位長さ当たりの力であり，表面張力の定義である．したがって，表面エネルギーと表面張力は同じものの異なる表現ということができる．しかし，表面エネルギーはスカラー量であり，表面張力はベクトル量であることに注意する必要がある．

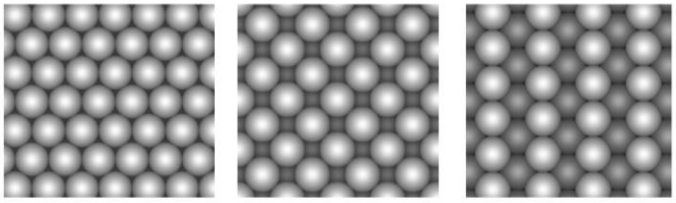


表面エネルギーのもう一つの定義は，バルク結晶をある結晶面で切断した時に増加するエネルギーの半分（表面は切断により 2 つの面ができるため）を表面エネルギーと定義する．したがって，結晶面の面指数によって，表面エネルギーは異なる．

ここで，最近接結合ボンド切断模型による表面エネルギーを計算してみる．

1．各々の原子は z 個の最近接原子と結合している．

2．各結合は－ε のエネルギーを持つ．このエネルギーは温度に依存しないとする．



http://surfphys.tagen.tohoku.ac.jp/surface_menu/ideal-surface より

3．エネルギー ε はモル当たりの昇華熱（昇華エンタルピー）ΔH_S を結合の数で割ったものに等しい．すなわち　$\varepsilon = 2\Delta H_S/zN_A$　（単位は J/atom）但し N_A はアボガドロ数，z はバルクにおける最近接結合の数．

4．エンタルピーと内部エネルギーは等しいとする．すなわち体積変化を無視する．

ここで，fcc 結晶を例として，まず，{111} 表面の表面エネルギーを考える．{111} では z =12 が，面内原子に対する最近接結合の数（配位数）である．表面内には 6 個の最近接原子があり，表面の下には 3 個の最近接原子がある．表面から上の 3 個の最近接結合が切断されている．従って，結晶を {111} で切断すると，エネルギーの増加は 3 ε になるので，一方の表面のエネルギーは(3/2) ε である．{111} の ε は $\varepsilon = 2\Delta H_S/12N_A = \Delta H_S/6N_A$ なので，原子一個当たりの表面エネルギーE_S は $E_S = \Delta H_S/4N_A$ J/atom となる．表面 {111} の表面エネルギー $\gamma_{\{111\}}$は単位面積当たりの原子数 $N_{S\{111\}}$を E_S にかけたものになるので，

$$\gamma_{\{111\}} = N_{S\{111\}}E_S = N_{S\{111\}}\Delta H_S/4N_A \ \mathrm{J/m^2}$$

である．

{100} 表面では，切断される結合ボンドは 4 本なので，$E_S=(4/2)\varepsilon = 2\varepsilon$ となる．従って，表面エネルギー $\gamma_{\{100\}}$は

$$\gamma_{\{100\}} = N_{S\{100\}}E_S = N_{S\{100\}}\Delta H_S/3N_A \ \mathrm{J/m^2}$$

となる．

{110} 表面では，切断される結合ボンドは 1 原子当たり 6 本（注目する原子の直上と 4 本の結合計 5 本の他に，関係する 4 つの原子の直下の原子の結合をきるために，1 原子当たり 1 本余分の寄与があるため）なので，$E_S=3\varepsilon$ となる．従って，

$$\gamma_{\{110\}} = N_{S\{110\}}\Delta H_S/2N_A \ \mathrm{J/m^2}$$

である．

原子の面密度は

$$N_{S\{111\}} = 4/\sqrt{3}a^2 \qquad N_{S\{110\}} = 2/\sqrt{2}a^2 \qquad N_{S\{100\}} = 2/a^2$$

なので，表面エネルギーは

$$\gamma_{\{111\}} = \Delta H_S/\sqrt{3}a^2N_A \qquad \gamma_{\{110\}} = \Delta H_S/\sqrt{2}a^2N_A \qquad \gamma_{\{100\}} = 2\Delta H_S/3a^2N_A$$

となり，実際には表面エネルギーの面依存性はそれほど高くないが，{111} 表面が最も低く，{100}，{110}の順で大きくなる．

面心立方格子（fcc）結晶の場合，(111)を除いて一般には{hkl}の次数が高くなるに従って，表面の原子密度は小さくなる．ということは，結晶面の面指数が高いほど表面エネルギーは小さくなると思われるが，実際には，面指数の大きい表面は面指数の小さい面とステップの複合状態となるために，むしろ表面エネルギーは大きくなる．

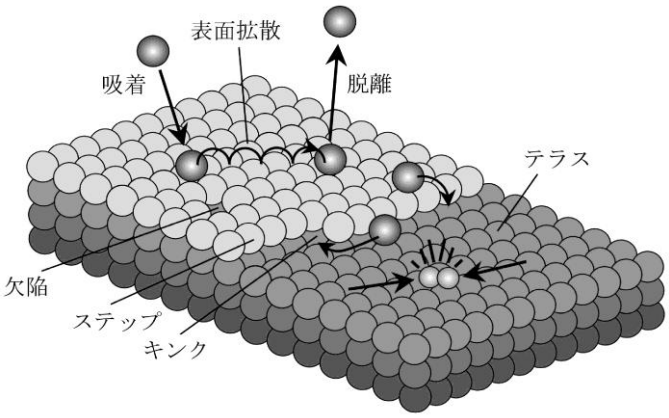
問１８　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

結晶表面を原子レベルで観察すると，理想的な平坦面でなく，（　a　）や（　b　）などが存在する．また原子レベルで階段状になった（　c　）や（　d　）が存在する．（　c　）も完全な直線にはなっておらず，（　e　）と呼ばれる原子の配位数がさらに低下した部分が存在し，そのような部分で化学反応性，触媒活性など，表面の反応性が高まる場合がある．

1. (a) 非平坦点，　(b) 吸着原子，　(c) ステップ，　(d) キンク，　(e) テラス
2. (a) 凸点，　(b) 拡散原子，　(c) 段階線，　(d) テラス，　(e) 活性点
3. (a) 格子欠陥，　(b) 吸着原子，　(c) ステップ，　(d) テラス，　(e) キンク
4. (a) 格子欠陥，　(b) 非平坦点，　(c) 段階線，　(d) キンク，　(e) ステップ
5. (a) 凹点，　(b) 余剰原子，　(c) ステップ，　(d) キンク，　(e) 低配位点

解説：（基礎１８）　　解答 3

理想的な結晶表面は完全に平坦であるが，現実の結晶表面は，格子欠陥や表面を自由に動き回っている吸着原子・分子，原子層が階段状になっているステップがある．また，ステップとステップの間にはテラスが存在する．また，ステップは直線ではなく，凹凸があり，キンクと呼ばれている．（図を参照）



語句について

格子欠陥：規則的な原子配列の乱れ．点欠陥，転位など．

吸着原子：結晶表面に吸着した原子．不安定な状態が多く，表面を移動しやすく，脱離しやすい．

ステップ：表面上の原子層による階段状の構造．

テラス：結晶表面上の平坦な領域．

キンク：ステップに沿った凹凸．現実のステップは直線ではなく，キンクによって，曲げられている．

問１９　⇒　欠番（削除）

問２０　次の金属表面の酸化について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 空気中には水や酸素が含まれているから，固体表面は酸化される．
(b) 酸化の顕著な例は金属表面において起こる．その結果，大気下にあるほとんどの金属表面にはきわめて薄い酸化膜ができる．
(c) 自己保護膜と呼ばれる膜の厚みは原子の 100 倍程度で，金属光沢は失われている．
(d) 酸化膜が厚くなるに従って成長速度は遅くなり，水分を含まない大気下の純鉄の場合で 20 nm あたりが限界である．
(e) 酸化膜の成長速度は，時間に対して一定ではない．

1. (a) (b) (c),　2. (a) (b) (e),　3. (a) (d) (c),　4. (b) (d) (e),　5. (c) (d) (e)

解説：（基礎２０）　解答 2

気体／固体の界面において，気体が空気であるとすると，空気中には酸素が含まれているため，固体表面に酸化と呼ぶ化学反応を生じさせることになる．酸化の顕著な例は金属表面において起こる．その結果，大気圧下にあるほとんどの金属表面にはきわめて薄い酸化物の膜ができる．

膜の成長速度は，時間に対して一定ではない．水分を含まない大気圧下の純鉄の場合の膜厚の変化をみるとつぎのようになる．

1 分で 1 nm，1 時間で 2 nm，100 時間で 3 nm，1 年で 4 nm，100 年で 5 nm

膜が厚くなるに従って成膜速度は遅くなり，5 nm あたりが限界である．この程度の厚みは原子の大きさの 30 倍程度で，可視光に対して透明で，金属光沢は保持されてており，自己保護膜と呼ばれている．自己保護膜を「汚れ」と考えるかどうかは視点によって変わるが，「錆」とは呼ばれない．錆は自己保護膜が破壊された状態をいう．その原因は温度，水，化学物質などである．

問２１　真空中の結晶表面について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 表面原子が異種原子と結合することをダングリングボンドと呼ぶ．
(b) 表面電子準位に起因する表面電気伝導現象がある．
(c) 結晶表面にある原子と，結晶内部の原子の原子配列は同じである．
(d) ダングリングボンドの存在は，新たな表面準位の形成の原因となる．
(e) 共有結合を有する結晶の場合には，結晶の切断により相手原子との結合が切れて不安定な結合手が生まれることになるので再構成構造ができる．

1. (a) (b) (c),　2. (a) (b) (e),　3. (a) (c) (d),　4. (b) (c) (e),　5. (b) (d) (e)

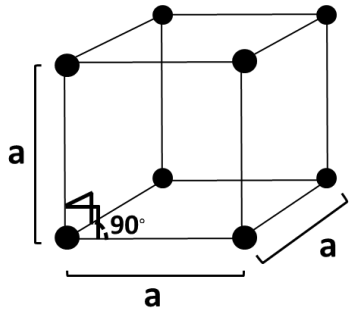
解説：（基礎２１）　解答 5　（分析法各論２２）

結晶表面にある原子は，結晶内部の原子と異なり，上半面が真空と接する環境下に置かれている．とくに，共有結合を有する結晶の場合には，表面原子は真空側の相手原子との結合が切

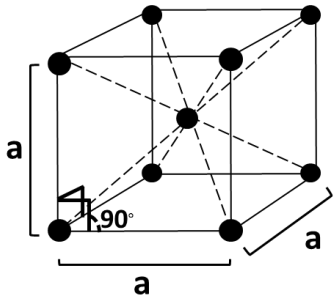
れて，不安定な結合手を抱えることになる．このような表面原子の結合手を，余ってぶらぶらしている手という意味でダングリングボンドと呼ぶ．ダングリングボンドの存在は表面エネルギーを大きくして表面構造の安定化という観点から好ましくなく，表面原子構造の再構成を促すと同時に，新たな表面電子準位を形成する．また，最近では表面電子準位を積極的に利用した表面電気伝導現象も見出されている．

表面電気伝導現象：この現象は，従来の表面空間電荷層を経由する電子輸送現象とは異なり，例えば Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag 表面に，わずか 0.03 原子層の Ag 原子を吸着させただけで抵抗値が数十%も変化する．バルク結晶構造にない表面超構造の多様性を利用すれば，電子輸送特性を多様に制御できる可能性がある．

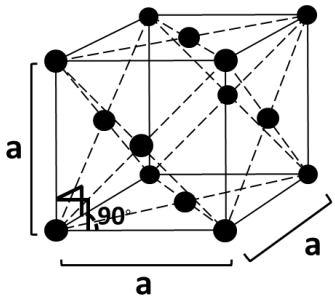
問２２　金属結晶は多くの場合，面心立方構造，体心立方構造，六方最密充填構造のいずれかをとる．下の格子模型で面心立方格子はどれか．1～5 の番号で答えなさい．



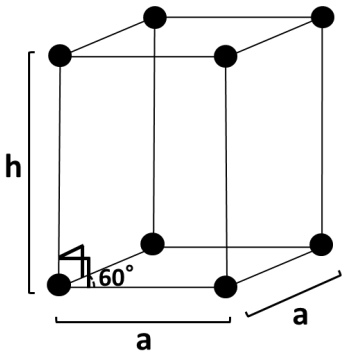
(1)



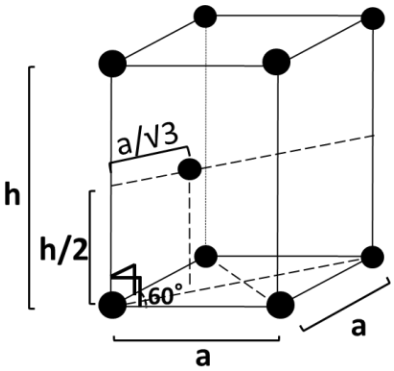
(2)



(3)



(4)



(5)

解説：（基礎２２）　　解答 3

結晶構造については脚注を参照のこと．

直角柱とは全ての側面が底面と垂直であり，底面と上面が平行な立体ことである．

単体金属の結晶構造を表す格子はほとんどの場合，体心立方格子，面心立方格子あるいは六方最密構造のいずれかである．問題の図に示された結晶構造を表す格子模型は，単位胞（単位格

子ともいう）の頂点に黒丸で示した原子が位置するようにしてある．黒丸の大きさは金属原子の大きさを表すわけではない．
図(1)の金属原子を示す黒丸は単純立方格子の頂点に示してある．単純立方格子は単位胞の平行六面体の各稜の長さが等しく，かつ各稜が互いに 90°の角度で交わっている．単純と付けられているのは，平行六面体の内部に格子点が存在しないことを表している．
図(2)の金属原子を示す黒丸は体心立方格子の格子点に示してある．体心立方格子には単純立方格子に存在する 4 つの体対角線の交点に格子点が存在する．ちなみに， 同じ面上にない頂点同士を結ぶ直線を体対角線と呼ぶ．
図(3)の金属原子を示す黒丸は面心立方格子の格子点に示してある．面心立方格子は単純立方格子の各面の中心に格子点が存在する．
図(4)の金属原子を示す黒丸は単純六方格子の格子点に示してある．単純六方格子は頂角 60°の菱形を底面とする直角柱である．単純と付けられているのは，平行六面体の内部に格子点が存在しないことを表している．
図(5) の金属原子を示す黒丸は単純六方格子の格子点及び単純六方格子の底面の頂角 60°の２つの頂点を結ぶ体対角線を 3 等分した点から垂直上方に直角柱の 1/2 の位置に存在する．
$\mathbf{h = 2\sqrt{2/3}a}$のとき六方最密充填構造となる．

図(1)の単純立方格子及び図(4)の単純六方格子は基本単位胞であるが，図(2)の体心立方格子及び図(3)の面心立方格子は単位胞ではあるが基本単位胞ではない．図(5)の構造は単位胞ではない．

(1)，(2)，(3)，及び(4)はブラベー格子であるが，(5)はブラベー格子ではない．脚注に述べたように，図(5)は単純六方格子の格子点に二個の金属原子が存在すると考えることが出来る．

(脚注) 結晶の幾何学的構造を原子レベルで考える．結晶により定まった一定の距離移動したとき，結晶は自身と重なり合い，結晶の原子の配列が移動前と区別のつかない．これを並進対称性という．近年では準結晶と呼ばれる並進対称性がない結晶の存在が知られるようになったが，ここでは並進対称性を持つ結晶に限って解説する．自身と重なり合う移動方向と距離を並進ベクトルという．互いに独立な３組の並進ベクトルが張る平行六面体を単位胞という．単位胞は単位格子ともいうが，後で述べる格子あるいは空間格子と紛らわしいので，ここでは単位胞という術語を用いる．互いに独立な並進ベクトルの取り方は無数に存在するが，並進ベクトルの張る平行六面体の体積が最小で，相互のなす角が 90°に近いものを基本単位胞という．また，基本単位胞を張る並進ベクトルを基本並進ベクトルという．

基本並進ベクトルの共通の始点を格子点という．格子点を基本並進ベクトルの整数倍移動させることにより，空間に限りなく続く格子点の配列を生成することができる．これを格子あるいは空間格子という．

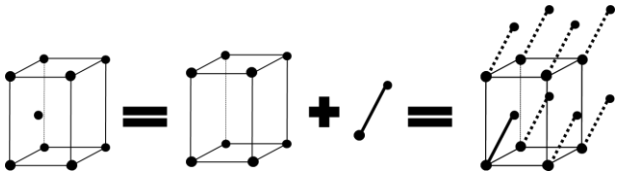
空間格子は並進対称性以外にも回転対称性を持つ．回転対称性とは，格子点を通る軸の周りで結晶を回転したとき，自身と重なり合って回転前と同じ空間格子が生成される性質のことである．軸の周りの回転は任意の回転角が許されるわけではない．空間格子からの並進対称性の要請と両立する回転角は 60°，90°，120°，180°のみである．例えば，

60°の回転を 6 回繰り返すと元に戻る．

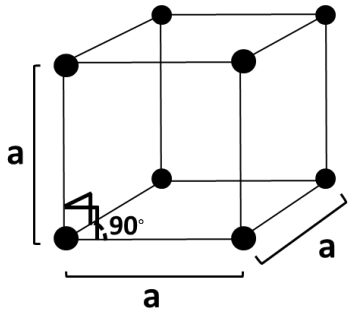
空間格子を回転対称性により分類すると，つまり回転軸の数と回転角により分類すると，全部で 7 種類の空間格子が存在する．これを 7 種の晶系という．空間格子は基本単位胞と一意的に対応づけられるので，空間格子は 7 種の基本単位胞により分類される．基本単位胞は平行六面体の稜の長さ，稜と稜の間の角度により区別される．

しかし，基本単位胞では回転対称性に関する性質が直感的に分かりにくい．このため基本単位胞ではなく，回転対称性が直感的に分かるように，単位胞中に複数個の格子点のある 14 種のブラベー格子と呼ばれる単位胞で空間格子を分類する．単斜晶系と回転対称性のない三斜晶以外のブラベー格子は直角柱平行六面体であり，結晶格子の回転対称性が直感的に分かり易い．

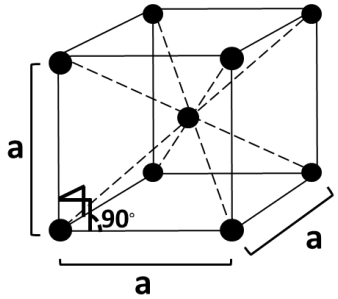
図(5)で示した構造の黒丸は格子点ではない．黒丸が格子点であれば，黒丸が対称心となるはずであるが，そうなっていない．因みに，対称心とは，反転対称の中心のことである．従って図(5)は単位胞を示していない．この構造は右図で示したように，単純六方格子の格子点に原子二個が構成要素としては位置していると考えることが出来る．このように，格子点を占める構成要素は単一の原子であるとはかぎらず，いくつかの原子あるいは分子であることが出来る．これを基本構造という．一般の結晶では複雑な基本構造をもつものも多い．このように，結晶の構造は基本単位胞と基本構造により記述される．



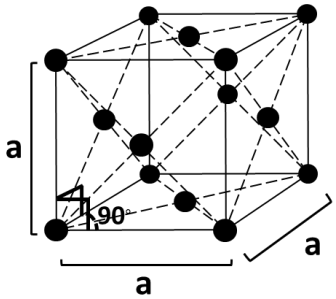
問２３　金属結晶は多くの場合，面心立方構造，体心立方構造，六方最密充填構造のいずれかをとる．下の格子模型で体心立方格子はどれか．1～5 の番号で答えなさい．



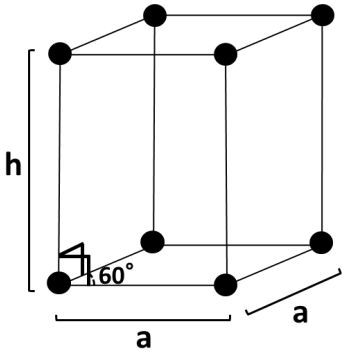
(1)



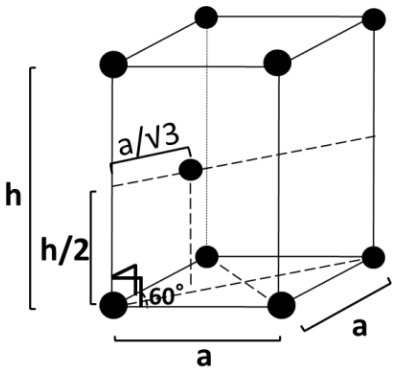
(2)



(3)



(4)



(5)

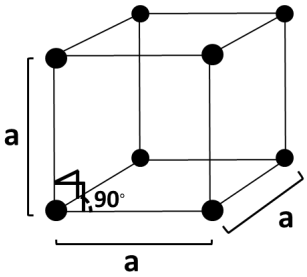
解説：（基礎２３）　　解答 2

基礎２２の解説を参照のこと．

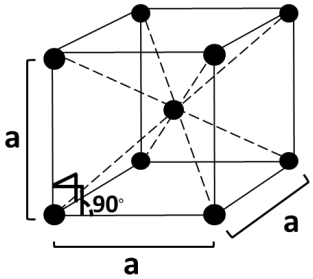
立方格子は，単位格子の平行六面体の各稜の長さが等しくかつ互いの角度が 90°となっている．（4 つの三回対称軸(4 つの体対角線)を持つ）また体心格子は平行六面体の中心に格子点が存在する．すなわち

(1) 単純立方格子　(2) 体心立方格子　(3) 面心立方格子　(4) 単純六方格子　(5) 最密六方格子

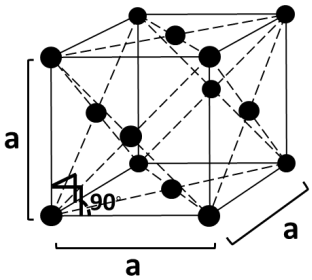
問２４　次の格子模型で最密充填構造はどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．



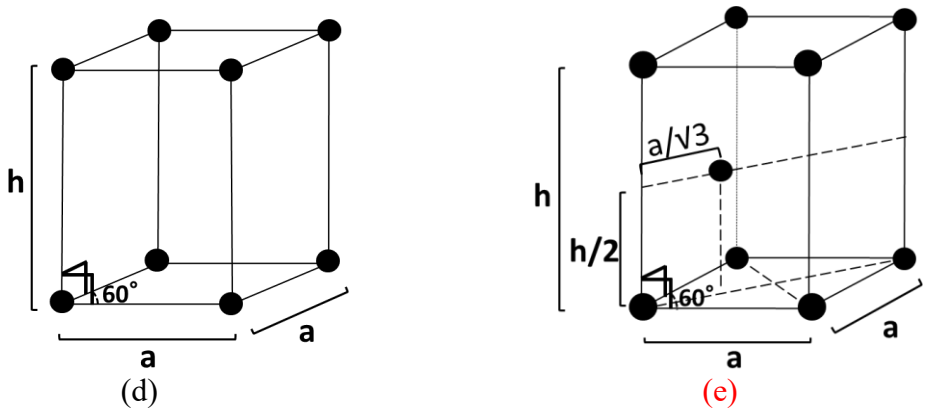
(a)



(b)



(c)



1. (a)(c),　　2. (a)(d) ,　　3. (b)(d) ,　　4. (b)(e) ,　　5. (c)(e)

解説：（基礎２４）　　解答 5

最密充填構造とは，同じ大きさの剛体球を，空間内に最も密に配列するときにできる構造をいう．多くの金属の結晶や球形に近似できる分子の結晶にみられる．配列のしかたの違いによって，立方最密充填構造と六方最密充填構造とがあり，前者は面心立方格子と同じ構造である．

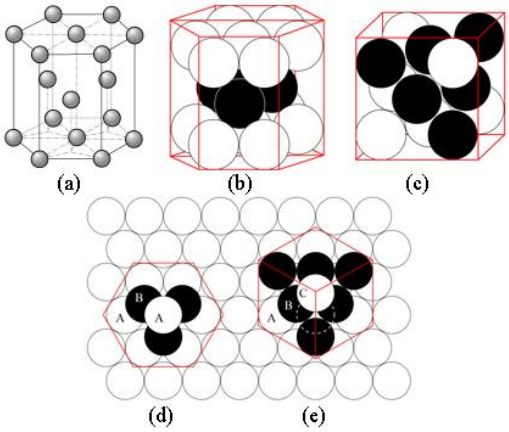


図１．

六方最密充填構造は，図 1(a)に示すような正六角柱で表すことが多い．しかし，六方最密充填構造の単位格子は，問題の選択肢(e)のようにこの正六角柱の 1/3 の部分を切り出したものである．この正六角柱の上面および底面の各頂点および中心と，六角柱の内部で高さ 1/2 のところに 3 つの原子が存在する．底面の中心に位置する原子は，底面の頂点の 6 原子および上下の各 3 原子（計 12 原子）と接しており，最密充填構造となっている．一方，面心立方格子の単位格子は問題の選択肢(c)で示されているが，(111)面を強調した図 1(c)の図を見ると，<111>方向には，図 1(e)に示した原子の積層様式（ABCABC…）となっていることがわかる．これと図 1(d)に示した六方最密充填構造の原子積層様式（ABAB…）と比べると，3 段目の積層位置が異なるだけで，最密に（つまり 1 個の原子の周囲を 12 個の原子が接するように）積み重なっているこ

とには変わりがない．よって，面心立方格子も六方最密充塡構造も最密充填構造であるといえる．

問２５　原子を剛体球であるとする．空間に原子を最も密度高く詰め込んだ構造だけをすべて含むものはどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. 面心立方構造，　2. 体心立方構造，　3. 六方最密充填構造，
4. 面心立方構造と六方最密充填構造，　5. 六方最密充填構造と体心立方構造

解説：（基礎２５）　解答 4

基礎２４の解説を参照．

各構造に対する剛体球の充填率は

体心立方構造：$\frac{\sqrt{3}}{2^3}\pi = 0.68$

面心立方構造：$\frac{1}{3\sqrt{2}}\pi = 0.74$

六方最密構造：$\frac{1}{3\sqrt{2}}\pi = 0.74$

である．従って，原子を剛体球としたとき，空間に原子を最も密度高く詰め込んだ構造は面心立方構造及び六方最密充填構造である．

問２６　金は面心立方構造をとる．密度は 19.32 g/cm^3，原子量は 197，A をアボガドロ数とする．最近接原子間距離を表す式はどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. $\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{19.32}{197}\cdot \mathrm{A}\right)^{-1/3}$，　2. $\left(\frac{1}{3}\cdot\frac{19.32}{197}\cdot \mathrm{A}\right)^{-1/3}$，　3. $\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\left(\frac{1}{4}\cdot\frac{19.32}{197}\cdot \mathrm{A}\right)^{-1/3}$，
4. $\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{19.32}{197}\cdot \mathrm{A}\right)^{-1/3}$，　5. $\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\left(\frac{1}{3}\cdot\frac{19.32}{197}\cdot \mathrm{A}\right)^{-1/3}$

解説：（基礎２６）　解答 3

面心立方構造においては，立方体の一辺を a としてその立方体中に原子が 4 個存在する．また最近接原子間距離 l は，頂点と面心にある原子間距離であり，$l = a/2^{1/2}$ である．

また原子量の定義から，金の原子量 M は金原子 1 個の質量を陽子数 6，中性指数 6 の炭素原子（^{12}C）1 個の質量で割った値に 12 を乗じたものである．アボガドロ数は ^{12}C 原子 12 g に含まれる炭素原子の数である．従って，金の原子量は M = 197 g/mol，金の密度は ρ = 19.32 g/cm^3 であるから単位体積（1 cm^3）あたり ρA/M = 19.32A/197 個/cm^3 の金原子がある．面心立方の単位胞中には4個の原子があるはずであるから原子4個を含む単位胞の一辺の長さは，$a = (4M/\rho\mathrm{A})^{1/3}$ である．それゆえ最近接原子間距離は，$l = a/2^{1/2} = (2^{1/2}/2)(\rho\mathrm{A}/4M)^{-1/3}$．

問２７ 剛体球が最密充填構造をとるときの充填率の式はどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

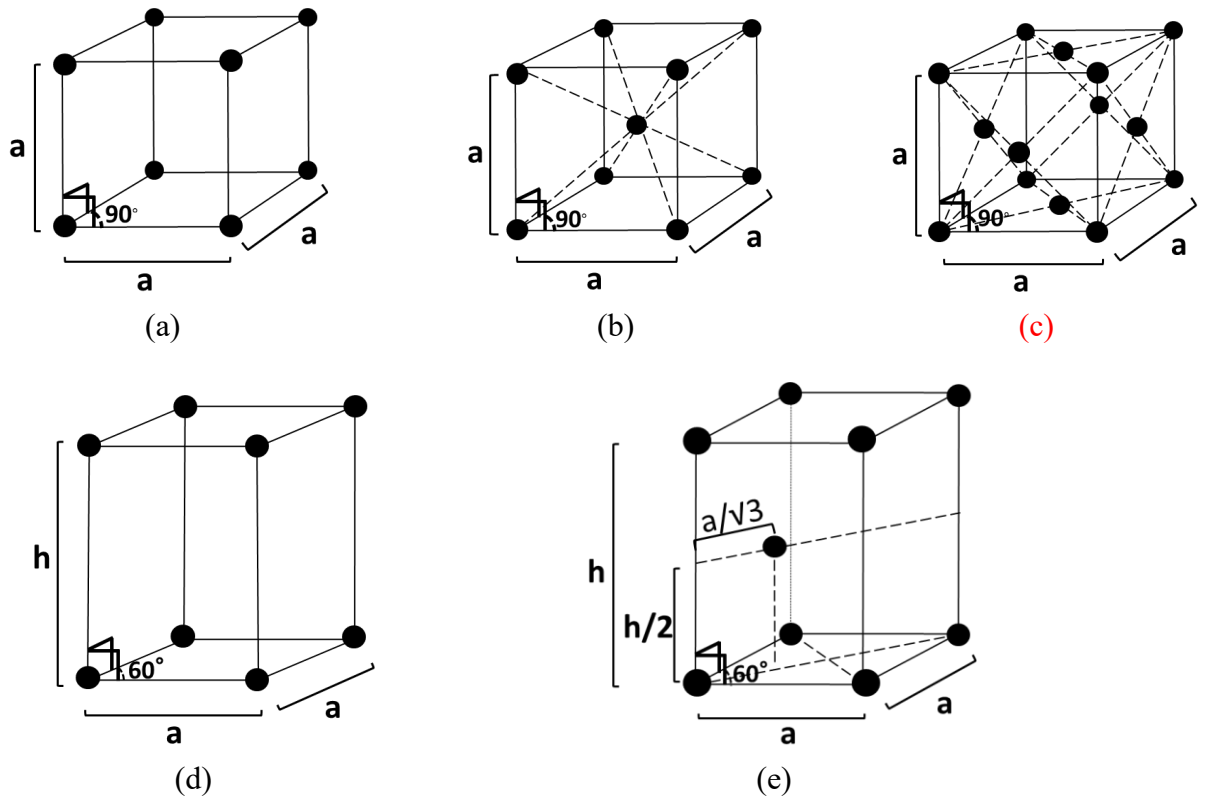
1. $\frac{4}{3}\pi \cdot 16 \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3$，2. $\frac{4}{3}\pi \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3$，3. $\frac{4}{3}\pi \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^3$，4. $\frac{4}{3}\pi \cdot 16 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3$，5. $\frac{4}{3}\pi \cdot 4 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3$

解説：（基礎２７）　　解答２

結晶学において充填率（あるいは空間充填率）とは，剛体球を格子点に並べたとき，剛体球の体積と単位胞の体積の比である．充填率が最大値をとる時，最近接の位置にある剛体球は接している．つまり単位格子の体積を V_0 とし，基礎２４の解説図 1(b)(c)にように剛体球で表した原子が互いに接するように描いた場合の原子１個の体積を V_1 とし，単位格子内に含まれる原子の数を n とすると，充填率は nV_1/V_0 である（注１）．

六方最密充填構造の充填率は $2^{-1/2}3^{-1}\pi$ であり（注１(e)）となり，これは選択枝４に等しい．

（注１）下図で単位格子の充填率を導出すると，下記のようになる．



(a) 単純立方格子（図(a)）：

立方体の各頂点に半径 b の剛体球が存在し，剛体球は最近接の頂点にある剛体球と接しているとする．各頂点は周囲の８つの立方体に共通であるから，各頂点で 1/8 個の剛体球が立方体に含まる．頂点は８つあるので，１個の剛体球が立方体に含まれる．各頂点にある剛体球は最近接の距離 a だけ離れた頂点にある剛体球と接しているので，$a=2b$ である．従って，単純立方格子の体積は $a^3=(2b)^3$ である．剛体球１個の体積は $(4/3)\pi b^3$ なので，剛体球の体積

充填率は$\{(4/3)\pi b^3\}/\{(2b)^3\}=\pi/6$である．

(b) 体心立方格子（図(b)）：

立方体の各頂点の 1 個に加えて体心位置に 1 個の剛体球を含むので，立方体中に合計 2 個の剛体球が含まれる．立方体の頂点間距離を a とすると，頂点と体心位置との距離は $3^{1/2}a/2$ である．従って，頂点間距離よりも頂点と体心位置との距離の方が短い．最近接の剛体球が接するのであるから，$2b=3^{1/2}a/2$ でる．従って，$a=4b/3^{1/2}$ である．これから，剛体球の体積充填率は

$\{2(4/3)\pi b^3\}/\{(4b/3^{1/2})^3\}=2^{-3}3^{1/2}\pi$である．

(c) 面心立方格子（図(c)）：

立方体の各頂点の 1 個に加えて面心位置に 6 個の剛体球があるが，面心位置の剛体球は隣の立方体と共有されているので面心位置の格子点は実質 6/2＝3 である．従って，面心立方格子に含まれる剛体球は 4 個となる．立方体の頂点間距離を a とすると，頂点と面心位置との距離は$\frac{a}{\sqrt{2}}$である．従って，頂点間距離よりも頂点と面心位置との距離の方が短い．最近接の剛体球が接するのであるから，$2b=\frac{a}{\sqrt{2}}$である．従って，$a=2\sqrt{2}b$である．これから，剛体球の体積充填率は$\frac{4(4/3)\pi b^3}{(2\sqrt{2}b)^3}=\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$である．

(d) 単純六方格子（図(d)）：

平行六面体の各頂点の剛体球は周囲の 8 つの平行六面体に共通であるから，各頂点で合わせて 1 個の剛体球が平行六面体に含まれる．各頂点にある剛体球は最近接の距離 a だけ離れた頂点にある剛体球と接しているので，$a=2b$ である．従って，平行六面体の体積は

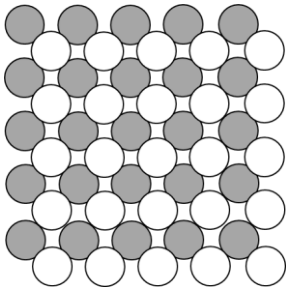
$\frac{\sqrt{3}}{2}a^3=\frac{\sqrt{3}}{2}(2b)^3=2^2\sqrt{3}b^3$である．これから，剛体球の体積充填率は$\frac{(4/3)\pi b^3}{2^2\sqrt{3}b^3}=\frac{\pi}{3\sqrt{3}}$である．

(e) 六方最密格子（図(e)）：

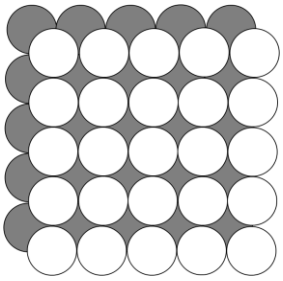
各頂点の剛体球は周囲の 8 つの平行六面体に共通であるから，各頂点で合わせて 1 個の剛体球が平行六面体に含まれる．これに加えて $h/2$ の高さに剛体球が 1 つ存在し，平行六面体内の剛体球は合計 2 個となる．平行六面体の底面積は$\frac{\sqrt{3}a^2}{2}$であり，単位格子の高さ h（c 軸の長さ）は，最近接の原子同士が接するためには，４つの原子が作る正四面体の高さの２倍となるので $h=2\times(2/3)^{1/2}a$ である．従って，六方最密格子の体積は $2^{1/2}a^3$ である．最近接格子点間距離を 2b とすると $a=2b$ である．これから，剛体球の体積充填率は$\frac{2(4/3)\pi b^3}{\sqrt{2}(2b)^3}=\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$である．

問２８　面心立方構造をとる金属結晶の(111)面の原子配列はどれか．1～5 の番号で答えなさい．

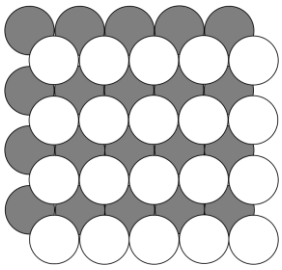
○最外層の原子，　●表面から二層目の原子，　●表面から三層目の原子



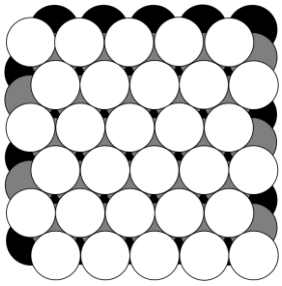
(1)



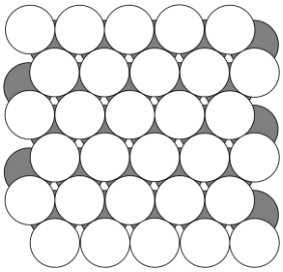
(2)



(3)



(4)

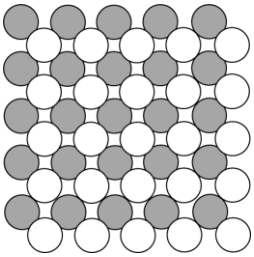


(5)

解説：（基礎２８）　　解答 4

●体心立方構造の(100)面

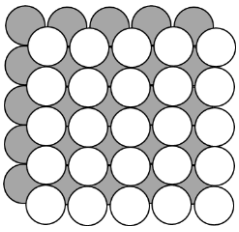
体心立方構造の(100)面上の原子配置は，原子を剛体球として正方格子をなしている．しかし体心立方構造の頂点と体心位置の剛体球が接しているので，(100)面上の正方格子をなす剛体球は接することがない．(100)面の下の原子面の原子は 1 番目の原子の原子面の隙間の位置になるように原子面が重なる．体心立方構造の(100)面はこれが繰りかえされる．



体心立方構造の(100)面

●面心立方構造の(100)面

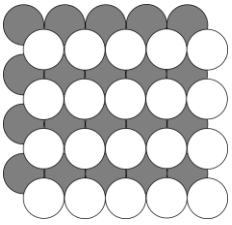
面心立方構造の(100)面上の原子配置は，原子を剛体球として正方格子をなしている．その下の原子面の原子は 1 番目の原子面の隙間の位置になるように原子面が重なる．面心立方構造の(100)面はこれが繰りかえされる．



面心立方構造の(100)面

●面心立方構造の(110)面

面心立方構造の(110)面上の原子配置は，原子を剛体球として一方向に原子が接して列をなし，それと垂直方向には$\sqrt{2}$ 倍の間隔で列をなす長方格子を形成する．その下の原子面の原子は 1 番目の原子面の隙間の位置になるように原子面が重なる．面心立方構造の(110)面はこれが繰りかえされる．



面心立方構造の(110)面

●面心立方構造の(111)面

面心立方構造の(111)面上の原子配置は，原子を剛体球として図 1 に示したような原子同士が接した最密充填二次元子構造となっている．この二次元構造には三個の原子 M に囲まれた正三角形の形をした隙間がある．図 1 の構造の上に二層目として細密充填二次元層を隙間の直上に原子が来るように載せると図 2 に示したようになる．この二層構造では直下の原子が見える隙間 h1 と見えない隙間 h2 がある．

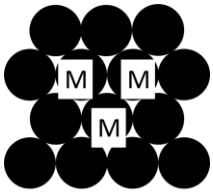


図1

二層目上への三層目の最密充填二次元層の載せ方には 2 通りの方法がある．h1 の直上に原子が来るように重ねる場合は図 3(a)となり，h2 の直上に原子が来るように重ねる場合は図 3(b)となる．図 3(a)でも図 3(b)でも二層目以降積み上げて行く層の原子は全て下の層の 3 個の原子と接する．つまり，図 3(a)，図 3(b)いずれの構造も細密充填構造である．

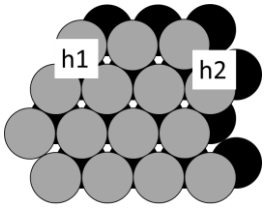


図2

図 3(a)で一層目の構造を A，二層目の構造を B，三層目の構造を C とすると，三層目の上に積み上げた四層目の原子の位置は初めの層の原子の位置の垂線上にある．従って，ABCABC の積層様式であり，面心立方構造の(111)面の原子配列を表している．

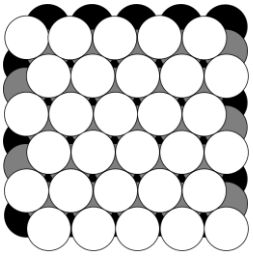


図3(a)

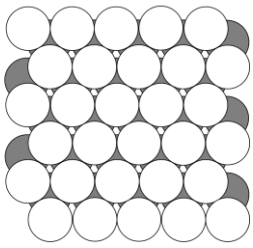


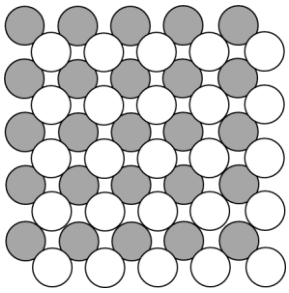
図3(b)

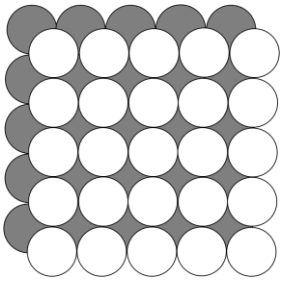
●最密六方構造の(001)面

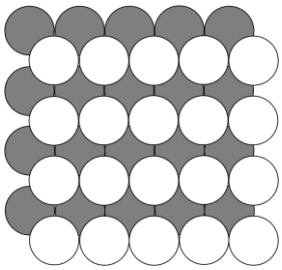
図 3(b)で示した構造では三層目の原子の位置は初めの層の原子の位置の垂線上にある．図 3(b)は ABAB の積層様式であり，最密六方構造の(001)面の原子配列を表している

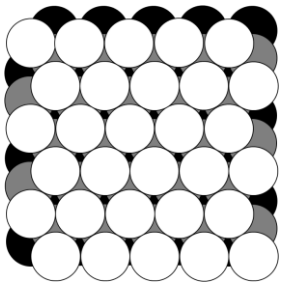
問２９　面心立方構造をとる金属結晶の(110)面の原子配列はどれか．1～5 の番号で答えなさい．

○最外層の原子，　●表面から二層目の原子，　●表面から三層目の原子

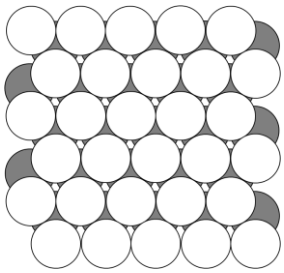

(1)


(2)


(3)



(4)



(5)

解説：（基礎２９）　　解答 3

基礎２８の解説を参照.

面心立方構造の(110)面上の原子配置は，原子を剛体球として一方向に原子が接して列をなし，それと垂直方向には√2倍の間隔で列をなす長方格子を形成する．その下の原子面の原子は1番目の原子面の隙間 A 位置になるように原子面が重なる．面心立方構造の(110)面はこれが繰りかえされる.

問３０　原子を剛体球としたとき，面心立方構造の(111)面の表面充填率を表す式はどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい.

1. $\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^2\pi$,　　2. $\frac{\pi}{\sqrt{3}}$,　　3. $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$,　　4. $\frac{\pi}{4\sqrt{2}}$,　　5. $\frac{\pi}{2\sqrt{2}}$

解説：（基礎３０）　　解答 3

基礎２８の解説を参照.

表面充填率とは，表面単位格子の面積と，剛体球の断面を表す円が互いに接するように描いた時の円が占める面積との比である.

表面単位格子の頂点は周囲の４つの表面単位格子に共通であるから，各頂点で1/4個の円が含まれる．頂点は４つあるので，表面単位格子には１個の円がある．面心立方構造の(111)面の単位格子は六方最密構造の底面と同じで面積は$\frac{\sqrt{3}a^2}{2}$である．円の半径をbとすると，隣接する円は接するので表面単位格子の一辺は$a=2b$となる．従って，面心立方構造の(111)面の平面単位格子の面積は$2\sqrt{3}b^2$であり，表面充填率は$\frac{\pi b^2}{2\sqrt{3}b^2}=\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$となる.

問３１　原子を剛体球としたとき，体心立方構造の(110)面の表面充填率を表す式はどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. $\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^2\pi$,　2. $\frac{\pi}{\sqrt{3}}$,　3. $\frac{3\pi}{8\sqrt{2}}$,　4. $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$,　5. $\frac{\pi}{2\sqrt{2}}$

解説：（基礎３１）　解答 3

基礎２９の解説を参照．

表面充填率とは，表面単位格子の面積と，剛体球の断面を表す円が互いに接するように描いた時の円が占める面積との比である．

表面単位格子の頂点は周囲の４つの表面単位格子に共通であるから，各頂点で 1/4 個の円が含まれる．頂点は４つあるので，表面単位格子の頂点には合わせて１個の円がある．これに加えて，体心立方格子の(110)面では表面単位格子の中央に１個の円があり，単位格子に２個の円がある．単位格子の辺の長さは$\sqrt{2}a = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}b$および$a = \frac{4b}{\sqrt{3}}$なので，単位格子の面積は$\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}b \times \frac{4b}{\sqrt{3}} = \frac{16\sqrt{2}}{3}b^2$，である．従って，表面充填率は$\frac{2\pi b^2}{16\sqrt{2}b^2/3} = \frac{3\pi}{8\sqrt{2}}$である．

問３２　下記の文章中の (a)～(f) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

原子は原子核と電子から構成されている．原子核は原子番号に等しい数の（　a　）を持つ．元素を同定するとは，原子核を構成する（　b　）の数を決めることである．電子は近似的には他の電子により遮蔽された原子核からの（　c　）による中心力場で運動していると考えられる．このとき電子のエネルギーは n, l, m, s により指定される離散的な値を持つ．n は（　d　），l は方位量子数，m は磁気量子数であり，量子数 $n>0$，$0 \leq l<n$，$|m| \leq l$ の条件を満たす整数のみが許容される．s は（　e　）と呼ばれ±1/2 の値をとる．エネルギー準位は l と s の組合せにより異なる値をとる．これを反映して $j = |l+s|$ により準位を区別する．電子は深い殻の軌道から（　f　）に従って順次詰まってゆく．n が増加するに従い E の値は 0 に近づき，$n=\infty$ で 0 となる．

1. (a) 陽子，(b) 中性子，(c) 湯川ポテンシャル，(d) 軌道番号，(e) 回転量子数，(f) パウリの原理
2. (a) 陽子，(b) 陽子，(c) クーロン力，(d) 主量子数，(e) スピン量子数，(f) パウリの原理
3. (a) 陽子，(b) 陽子，(c) 重力，(d) 主量子数，(e) 固有値，(f) スピン軌道相互作用
4. (a) 陽子，(b) 陽子，(c) 重力，(d) 主量子数，(e) 回転量子数，(f) 結合原理
5. (a) 中性子，(b) 中性子，(c) クーロン力，(d) 主量子数，(e) スピン量子数，(f) パウリの原理

解説：（基礎３２）　　解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる．

参考：基礎７，８，９および８９の解説を参照．

パウリの原理：一つの電子状態には 1 個しか電子が入れない．パウリの排他律とも呼ぶ．これを電子の統計的集団に適用すると，フェルミ統計にしたがうことが導かれる．

スピン軌道相互作用：スピン角運動量と軌道角運動量に依存する相互作用であり，エネルギー準位の微細構造の主な原因である．原子番号の 4 乗に比例して大きくなる．従って，軽い原子では弱く，重い原子では強く働く．

回転量子数：分子の回転のような回転系を量子力学的に扱う際，角運動量を指定する量子数のことである．

湯川ポテンシャル：湯川秀樹により原子核内の陽子と中性子の間に作用する核力のポテンシャルとして導入された中心力ポテンシャルである．その形は　$V(r)=V_0(1/r)\exp(-r/\lambda)$（$r$ は中心からの距離）で表され，λ はポテンシャルの到達距離の目安を表す．自由電子中に埋め込まれた正電荷の周囲にはクーロン力により電子が引き寄せられ，正電荷によるクーロンポテンシャルは電子により遮蔽される．この遮蔽されたクーロンポテンシャルは湯川型ポテンシャルで近似される．（このとき λ は遮蔽長である．）

問３３　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

原子は（　a　）と電子から構成されている．電子は他の電子により遮蔽された原子核からの中心力場で運動していると近似的に考えられる．このとき，電子のエネルギー準位は（　b　），方位量子数，磁気量子数，スピン量子数により決まる状態をとる．（　c　）の等しい状態のエネルギーは接近しており，元素特有の（　d　）を形成する．最外殻の電子は空間的に広がっているので，隣接した原子の距離が近づくと，近接した原子のポテンシャルの影響を受けて相互に混ざり合い，原子間の化学結合あるいエネルギーバンドの形成に寄与する．これに対して，（　e　）の準位は元素の化学的状態に大きく影響されることなく元素固有の値をとる．

1. (a) 原子核，	(b) 主量子数，	(c) 方位量子数，	(d) 殻構造，	(e) 核
2. (a) 中性子，	(b) 主量子数，	(c) 主量子数，	(d) 結合状態，	(e) 内殻
3. (a) 原子核，	(b) 主量子数，	(c) 方位量子数，	(d) 結合状態，	(e) 内殻
4. (a) 原子核，	(b) 主量子数，	(c) 主量子数，	(d) 殻構造，	(e) 内殻
5. (a) 中性子，	(b) 同位体数，	(c) 主量子数，	(d) 殻構造，	(e) 中間殻

解説：（基礎３３）　　解答 4

正解を挿入した問題文が解説となる．

基礎７および３９の解説より引用．基礎７，基礎８，基礎９の解説を参照．

原子間距離と電子状態：原子が独立に遠く離れて孤立している場合，電子は束縛されて原子の

中（原子半径に）局在している．原子の内殻電子は原子核の強いクーロンポテンシャルなどを受けて大きな束縛エネルギー（深いエネルギー準位）を持ち，原子核の周囲 0.1nm 程度に存在している．一方最外殻の価電子は，内殻電子の遮蔽により弱められた原子核のクーロンポテンシャルの中で比較的小さな束縛エネルギー（4～10 eV の場合が多い）を持ち，原子核を中心として 0.15～0.25nm 程度の範囲に広がって存在する．原子が近づいて価電子の広がりの範囲と隣接する原子のポテンシャルが重なるようになると，価電子は隣接する原子に飛び移るこことが出来るようになり，隣接する原子の価電子状態は混合し，原子の価電子状態とは異なる電子状態を形成する．このことは原子軌道関数をもとにした強結合の近似（原子軌道法，分子軌道法）による方法を参照すると理解できる．（岩澤，中村，福井，吉信：ベーシック表面化学，pp.33～39，化学同人，2010）

エネルギーバンド：原子が多数存在して固体における原子間隔程度まで近づくと相互に価電子の広がりが重なって多数の原子の価電子状態が混合する結果，有限のエネルギー範囲（数 eV）に原子の個数程度のエネルギー準位が存在することとなる．巨視的な数の原子がある場合にはこれらの準位間のエネルギー差は非常に小さく，連続と見なして良い程度となるので**エネルギーバンド**と呼ばれる．エネルギーバンドの状態にある電子は 1 つの原子に局在するのではなく，原子の存在している範囲（多くの場合，結晶中）をほぼ自由に運動することが出来る．

問３４　次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

真空中でバルク結晶の格子位置に原子を止めたまま切り出した表面を（　a　）と呼ぶ．しかし（　a　）では失われた結晶からのポテンシャルがなくなり真空にむき出しとなるため，エネルギー的に安定ではない．そのため，実際の表面ではエネルギー的に安定化するように表面層の原子の位置が変わる．表面の原子位置が表面と平行な方向の対称性を（　b　）変わる変化を（　c　）と呼び，異なる対称性に移るような変化を（　d　）と呼ぶ．

1. (a) 理想表面，	(b) 保ったまま，	(c) 緩和，	(d) 再構成
2. (a) 理想表面，	(b) 保ったまま，	(c) 緩和，	(d) 偏析
3. (a) 理想表面，	(b) 一定角度回転させながら，	(c) ラフニング，	(d) 再構成
4. (a) 現実表面，	(b) 保ったまま，	(c) ラフニング，	(d) 偏析
5. (a) 現実表面，	(b) 一定角度回転させながら，	(c) ラフニング，	(d) 偏析

解説：（基礎３４）　　解答 1

結晶表面にある原子は，結晶内部の原子と異なり，上半面が真空と接する環境下に置かれている．とくに，共有結合を有する結晶の場合には，表面原子は真空側の相手原子との結合が切れて，不安定な結合手を抱えることになる．このような表面原子の結合手を，余ってぶらぶらしている手という意味でダングリングボンドと呼ぶ．ダングリングボンドの存在は表面エネルギーを大きくして表面構造の安定化という観点から好ましくなく，原子の変位により表面エネ

ルギーの低い安定な表面原子配置となり，表面原子構造の再構成を促すと同時に，新たな表面電子準位を形成する．また，最近では表面電子準位を積極的に利用した表面電気伝導現象も見出されている．

問３５　次の文章中の (a)〜(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

結晶中の面間隔 d の格子面による波長 λ の波の回折はブラッグの関係式（　a　）であらわされる．但し，n は回折次数，θ は散乱角の 1/2 である．この関係を波数 k と格子面間隔の逆数 $d^*=2\pi/d$ を使って表すと（　b　）になる．これを散乱ベクトル $\boldsymbol{q}$ と格子面に垂直で大きさが d^* のベクトル $\boldsymbol{d}^*$を用いると（　c　）となる．$\boldsymbol{d}^*$は逆格子ベクトルと呼ばれる．これは，逆格子ベクトルの（　d　）倍が散乱ベクトルと一致するときに回折が起きることを示している．

1. (a) $d \sin\theta = n\lambda$,　(b) $k \sin\theta = nd^*$,　(c) $\boldsymbol{q} = n\boldsymbol{d}^*$,　(d) n
2. (a) $2d \sin\theta = n\lambda$,　(b) $2k \sin\theta = nd^*$,　(c) $2\boldsymbol{q} = n\boldsymbol{d}^*$,　(d) $n/2$
3. (a) $2d \sin\theta = n\lambda$,　(b) $k \sin\theta = nd^*$,　(c) $\boldsymbol{q} = n\boldsymbol{d}^*$,　(d) n
4. (a) $2d \sin\theta = n\lambda$,　(b) $2k \sin\theta = nd^*$,　(c) $\boldsymbol{q} = n\boldsymbol{d}^*$,　(d) n
5. (a) $2d \sin\theta = n\lambda$,　(b) $2k \sin\theta = nd^*$,　(c) $\boldsymbol{q} = n\boldsymbol{d}^*$,　(d) $n/2$

解説：（基礎３５）　　解答 4

間隔 d の格子面で波動が散乱されて回折が生じる条件がブラッグの条件（式）である．格子面に対する入射角と散乱角（θ）が等しいとき同一格子面上の原子による散乱波の位相は等しくなる．（反射面）間隔 d で隣接する格子面による散乱は，行路差 $2d \sin\theta$ が波長 λ の整数倍に等しくなるときに位相がそろって回折が生じる．（$2d \sin\theta = n\lambda$）

Bragg の式を波数 $k=2\pi/\lambda$ および $d^*=2\pi/d$ を用いて変形すると $2k \sin\theta = nd^*$が得られる．散乱ベクトル $\boldsymbol{q}$ は，散乱波と入射波の波数ベクトルの差であるから格子面に垂直で大きさ $2k \sin\theta$ のベクトルである．また逆格子ベクトル $\boldsymbol{d}^*$は対応する格子面に垂直で大きさ $d^*=2\pi/d$ のベクトルである．これより $\boldsymbol{q}=n\boldsymbol{d}^*$が得られる．

問３６　電磁波，電子あるいはイオンは波としての性質を持つので，エネルギーを適切に選べば回折が観察される．回折に関して適切な記述の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

(a) X 線は主に電子と相互作用して散乱される．
(b) He イオンは主に電子と相互作用して散乱される．
(c) 電子は主に電子と相互作用して散乱される．
(d) 回折スポットの半値幅は物質固有のものであり，結晶の大きさにより変わることはない．
(e) 回折スポットの半値幅は結晶の温度により変化することはない．
(f) 原子が規則的な格子を形成していると，各原子から散乱された波は重なりあい，散乱さ

れる方向により強くなったり弱くなったりする．

(g) 回折線の解析には逆格子を考えるのが便利だが，逆格子は想像上の仮想的な格子なので，試料を回転しても，絶対的な空間に固定していて結晶とともに動くことはない．

(h) 気体分子は結晶ではないので，回折は観測されない．

1. (a) (e) (f)，　2. (a) (f) (g)，　3. (a) (d) (f) (h)，　4. (c) (f) (g) (h)，　5. (b) (c) (d) (g) (h)

解説：（基礎３６）　　解答 1

気体分子による回折：原子・分子の構成要素は原子核と電子であり，波長が構成要素間の距離に対して十分短い場合，原子・分子によって波は散乱・回折される．

X 線の回折：X 線は主に電子によって散乱され，原子核による散乱断面積は非常に小さい．

電子回折：電子の原子による散乱はクーロン力による散乱のため，原子核と電子の双方によって散乱される．

He イオンの散乱：イオンの原子による散乱は，電子と同様にクーロン力による散乱なので，原子核と電子の双方によって散乱される．非常に高速のイオンの場合は，原子核による散乱が優勢となる．

結晶格子による回折：原子が規則的に配列している場合，各々の原子によって散乱された波が重なり合って，散乱される方向によって強くなったり弱くなったりする．これが結晶による回折である．

逆格子の方向：逆格子は結晶格子の運動量空間への投影であるので，結晶格子に付随している．従って，結晶の方向を変えれば，逆格子もそれに伴って方向が変わる．

回折スポットの大きさ：回折スポットの大きさは結晶粒の端からの散乱波に依存しており，結晶のサイズが小さければ大きくなり，サイズが大きければスポットサイズも小さくなる．結晶中の原子・分子の熱振動は，回折スポットの強度には影響があるが，スポットサイズには影響しない．

問３７　薄膜形成技術に関する次の文章の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

エピタキシー（epitaxy）とはギリシャ語で「～の上に（epi）（　a　）（taxy）」という意味で，エピタキシャル成長とは，すなわち単結晶基板上に物質が特定の（　b　）関係をもって成長するということである．

エピタキシャル成長させた薄膜の評価法の一つに反射高速電子回折（RHEED）強度振動がある．一般に RHEED 強度振動は，二次元（　c　）による層状成長が行われているときに観察され，表面が平坦であるときは強度が（　d　）となり，二次元核密度が増加すると，干渉効果やステップエッジによる散乱のために強度が（　e　）すると考えられている．

1. （a）規則正しく，（b）結晶方位，（c）核成長，（d）極大，（e）減少

2. (a) 不規則に,　(b) 結晶方位, (c) 膜成長, (d) 極大, (e) 増加
3. (a) 不規則に,　(b) 元素相関, (c) 膜成長, (d) 極小, (e) 増加
4. (a) 規則正しく, (b) 元素相関, (c) 膜成長, (d) 極小, (e) 減少
5. (a) 規則正しく, (b) 結晶方位, (c) 核成長, (d) 極小, (e) 増加

解説:(基礎３７)　　解答 1

単結晶基板の上に蒸着などによって薄膜を成長させると,基板の結晶格子にならって薄膜も単結晶状に成長することをエピタキシャル成長という．基板の結晶方位と薄膜の結晶方位が特定の関係になって成長する．基板と成長する薄膜が同じ物質の場合をホモエピタキシー，異なる場合をヘテロエピタキシーという．ヘテロエピタキシーの場合，格子定数が薄膜と基板結晶で異なるので，薄膜には格子歪が誘起されることが多い.

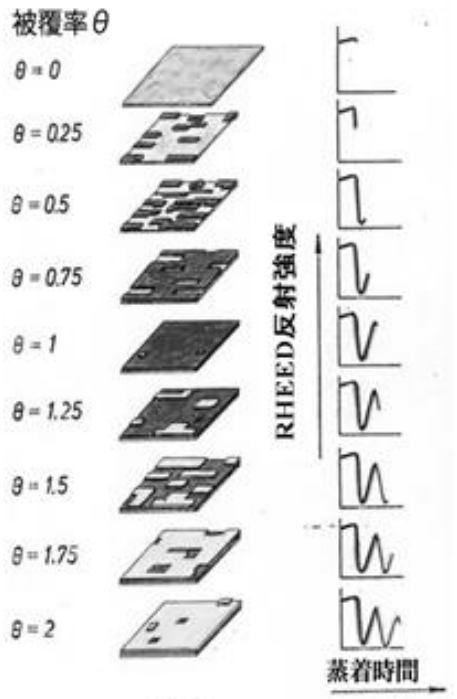


図 1

薄膜成長中に RHEED 観察すると，図 1 のように鏡面反射点の強度が周期的に振動する場合がある．薄膜結晶が図のように 2 次元核を作って層状成長している場合，１層が完成する前では表面が粗くなるので，電子線の反射率が減り，１層が完成して平坦にもどると反射率が回復するということで直感的に理解できる．厳密には電子線の干渉・回折効果を考える必要がある．例えば，図 2 のように，電子線の入射角を調節して，ステップの下段側で反射した電子波と上段側で反射した電子波が干渉して打ち消し合うようにすれば（off-Bragg 条件)，完全に平坦な表面の場合より反射強度が弱いので，表面粗さを敏感に検出することができる．ステップ端によるランダム散乱も鏡面反射強度を下げる効果がある．層状成長の場合でも，ステップフロー型の場合には，表面粗さがほとんど変化しないので，RHEED 反射強度は一定のままである．３次元島成長の場合には，表面粗さが単調に増大するだけなので，RHEED 強度は振動せずに単調に減少する．混合（Stranski-Krastanov 型）成長の場合には，最初の層状成長に対応する RHEED 強度振動が見られ，島状成長に移ると強度は単調減少する．このように薄膜成長中の RHEED 測定によって成長様式を知ることができる.

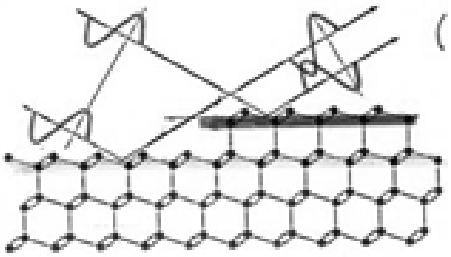


図 2

問３８　平衡系の結晶成長ではウルフの多面体が形成されることが多い．ウルフの多面体では,多面体の中心から 1 つの結晶面への垂線の長さ h と，その面の単位面積当たりの表面エネルギー γ との間の関係として正しいものはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい.

1. $\gamma+h$ = 一定，　2. γ/h = 一定，　3. γ/h^2 = 一定，4. γh = 一定，　5. γ^2/h = 一定

解説：（基礎３８）　解答 2

微傾斜面の表面エネルギー：ある低指数面からθだけ傾いた微傾斜面を考える．この面はステップと低指数面からなるとする．ステップの高さを a，テラスの幅を na とすると，$\tan\theta=1/n$ となる．ステップ 1 つ当たりのエネルギーをβとすると（βはステップの単位長さ当たりのエネルギー増加分）この面の表面エネルギー$\gamma(\theta)$は

$$\gamma(\theta)=\gamma(0)+\beta/na=\gamma(0)+(\beta/a)\,|\tan\theta|$$

である．θが小さい場合，表面エネルギーは傾斜角とともに増加する．

ウルフの定理(Wulff's Theorem)：熱力学的に平衡状態にあるときの結晶形，すなわち平衡形は，結晶の体積が一定の時，自由エネルギーの総和が最小になる形であり，その時，結晶の中心から i 番目の面までの距離を h_i とするとその面の表面エネルギーγ_iと h_iの関係はγ_i / h_i＝一定である．この定理に従う多面体をウルフ多面体という．また，ウルフ多面体を仮定した結晶の平衡蒸気圧 P は

$$kT\ln(P/P_\infty)=2v_c\,\gamma_i / h_i$$

である．従って，各面の平衡蒸気圧が等しくなるようにウルフの定理が成り立っている．

問３９　次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

原子が相互に十分離れて存在する場合には，原子間の相互作用は無視できるので，この原子集団の電子状態は孤立した原子が多数集まったものと変わらない．原子間の距離を格子間距離程度まで近づけると，原子は隣接した原子の（　a　）の影響を受け，浅いエネルギー準位は相互に混ざり合い（　b　）を形成する．しかし，エネルギーの深い位置にある（　c　）はそれ程大きな変化を受けない．金属ではバンドの幅は広く，バンド内の電子は個々の原子の影響下に留まることなく，（　d　）のように振る舞う．

1. (a) 核力，	(b) リドベルグ状態，	(c) 外殻準位，	(d) 磁性電子
2. (a) 核力，	(b) リドベルグ状態，	(c) 外殻準位，	(d) 自由電子
3. (a) ポテンシャル，	(b) エネルギーバンド，	(c) 内殻準位，	(d) 磁性電子
4. (a) ポテンシャル，	(b) エネルギーバンド，	(c) 内殻準位，	(d) 自由電子
5. (a) ポテンシャル，	(b) リドベルグ状態，	(c) 内殻準位，	(d) 自由電子

※リドベルグは，リュードベルグとも言う（Rydberg）

解説：（基礎３９）　解答 4

原子間距離と電子状態：原子が独立に遠く離れて孤立している場合，電子は束縛されて原子の

中（原子半径に）局在している．原子の内殻電子は原子核の強いクーロンポテンシャルなどを受けて大きな束縛エネルギー（深いエネルギー準位）を持ち，原子核の周囲 0.1 nm 程度に存在している．一方最外殻の価電子は，内殻電子の遮蔽により弱められた原子核のクーロンポテンシャルの中で比較的小さな束縛エネルギー（4～10 eV の場合が多い）を持ち，原子核を中心として 0.15～0.25 nm 程度の範囲に広がって存在する．原子が近づいて価電子の広がりの範囲と隣接する原子のポテンシャルが重なるようになると，価電子は隣接する原子に飛び移ることが出来るようになり，隣接する原子の価電子状態は混合し，原子の価電子状態とは異なる電子状態を形成する．このことは原子軌道関数をもとにした強結合の近似による方法を参照すると理解できる．（岩澤，中村，福井，吉信：ベーシック表面化学，pp.33～39，化学同人，2010）

エネルギーバンド：原子が多数存在して固体における原子間隔程度まで近づくと相互に価電子の広がりが重なって多数の原子の価電子状態が混合する結果，有限のエネルギー範囲（数 eV）に原子の個数程度のエネルギー準位が存在することとなる．巨視的な数の原子がある場合にはこれらの準位間のエネルギー差は非常に小さく，連続と見なして良い程度となるので**エネルギーバンド**と呼ばれる．エネルギーバンドの状態にある電子は 1 つの原子に局在するのではなく，原子の存在している範囲（多くの場合，結晶）をほぼ自由に運動することが出来る．

核力：核子間に働く強い短距離力であり，固体の電子的性質とは無関係である．陽子や中性子などの核子が狭い領域（半径約 10^{-13}～10^{-12}cm）内にまとまって 1 個の原子核が出来るのは核力によるものとされている．核力の影響は原子核の中にとどまっており，そのため核力は電子の状態に影響を与えない．

リドベルグ状態：（リドベルグ原子）　原子の中の構成電子の一つが残りの正イオンから十分に離れて（主量子数 n の大きな状態）運動している原子の状態．この様な原子をリドベルグ原子および電子をリドベルグ電子と言う．主量子数 n が大きな状態に電子がある（高リドベルグ状態）原子は特異な性質を持つ．（理化学辞典）しかしこのような状態は固体中の原子では実現されず，孤立した原子でみられる．

問４０　次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

金属ではフェルミ準位まで電子が詰まっている．フェルミ準位と真空準位のエネルギー差を（　a　）という．（　a　）は物質によるが大体（　b　）である．金属中で自由電子とみなせる電子は集団運動である（　c　）をする．バルクの(　c　)のエネルギーは物質によるが大体 10 eV 程度である．また，原子の相対的位置の変動に伴う（　d　）が存在する．（　d　）のエネルギーは 1 eV 以下である．

1. (a) バンドギャップ，　(b) 数 meV，　(c) プラズマ振動，　(d) ヘリコン振動
2. (a) 仕事関数，　(b) 数 eV，　(c) プラズマ振動，　(d) 格子振動
3. (a) 仕事関数，　(b) 数十 eV，　(c) プラズマ振動，　(d) 格子振動
4. (a) 仕事関数，　(b) 数 eV，　(c) フリーデル振動，　(d) 格子振動

5. (a) バンドギャップ,　(b) 数 meV,　(c) フリーデル振動,　(d) ヘリコン振動

解説：（基礎４０）　解答 2

フェルミエネルギー：エネルギーバンド（基礎 39 の解説を参照）の各準位には，パウリの排他律に従って 2 個（電子スピンの縮重を考慮して）の電子が存在することができる．エネルギーバンドの最低準位から価電子を配置してゆくと有限のバンドエネルギー状態まで電子が配置される．このように電子が配置される最大のエネルギーをフェルミエネルギー（ε_F）と呼ぶ．1 価金属の単原子格子の場合，価電子のエネルギーバンドのうちエネルギーが低くかつ状態数にして 1/2 の状態に電子が配置される．

仕事関数：エネルギーバンドの状態の電子は固体の中に閉じ込められており，これを真空中に取り出すには有限のエネルギーを必要とする．古典的な考え方では固体中の電子を真空中に準静的に無限遠（真空準位：ε_{vac}）まで引き出すために必要な最小エネルギーを**仕事関数**と呼ぶ．電子の存在するバンド状態の最大エネルギーはフェルミエネルギーであるから，仕事関数は真空準位と物質のフェルミエネルギー（ε_F）の差（$\varepsilon_{vac}-\varepsilon_F$）である．仕事関数は物質により異なるが，ほぼ 2～6 eV の間にある．ところが，仕事関数を測定する場合には，物質表面の結晶方位や表面状態により異なった仕事関数が観測される．（局所仕事関数）これは表面における原子配置や電荷分布が仕事関数の観測に影響を与えるためである．仕事関数測定の立場からいえば，固体中の電子を表面原子間距離に比べて大きな距離（かつ表面の広がりに比べて小さな距離）まで引出すのに必要な最低エネルギーが仕事関数である．（塚田捷，表面科学 vol.23, pp 9-17, 2002.）

プラズマ振動：プラズマ中の電荷密度の振動および波動．（岩波：理化学辞典）金属結晶は陽イオンの格子と結晶全体を運動することが出来るほぼ自由な電子により構成されている．電界などにより電子の集団の位置が陽イオンの集団から偏って電気分極が生じるとクーロン力による復元力が働き，分極のエネルギーが散逸するまで振動する．この様な振動を金属結晶中に誘起するのに必要なエネルギーは 10 eV 程度である．約 10 eV 以上のエネルギーを持つ電子が金属中を走ると，金属中の電子は斥力を，陽イオンはクーロン引力を受けて電子の軌道に沿って分極を生じてプラズマ振動を誘起する，その結果，電子はエネルギーを失う．これは数十 eV 程度のエネルギーを持つ電子が金属中でエネルギーを散逸するメカニズムの一つであり，固体中の電子の非弾性自由行程を決める大きな原因である．

フリーデル振動：金属などの固体中の電子波が不純物などによって散乱された場合，その近傍に生じる電子密度の空間的振動．この振動の波長（$\lambda=\pi/k_F$）はフェルミ波数（k_F）で特徴づけられ，フリーデル振動と呼ばれる．表面の効果を考える場合，固体中から表面に入射した電子波は表面から外部へわずかに滲み出し，固体表面の外側には負電荷が，内側には陽イオンの正電荷が残されて電気二重層が生じる．反射された電子はこの電気二重層の正電荷を遮蔽するように固体内部に向かって密度振動しながら陽イオンの正電荷に等しい電子密度に近づいてゆく．これをフリーデル振動と呼ぶ．（表面科学会編「新版 表面科学の基礎と応用」（エヌティーエス，2004 年），pp.79）フリーデル振動は電子密度の空間的な変動であり，電子の振動的な集団運動ではない．

ヘリコン（波）：磁場中にある固体プラズマの中を伝搬する電磁波．強い磁場を加えるとプラズマ振動数ω_p以下の低周波の電磁波が減衰を受けずに透過するようになり，磁場と電磁波の進行方向が平行のとき，この電磁波は定まった向きの円偏光で，その分散関係は$\omega=(c2\omega_c^2/\omega_p^2)k^2$（$\omega_c$はサイクロトロン振動数，$\omega_p$はプラズマ振動数）となり粒子的な分散関係をもつことが知られている．（岩波：理化学辞典）それゆえ単なる原子の相対的位置の変動に伴うものではない．

問４１　次の文章中の (a)〜(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

固体中の電子がある値以上のエネルギーを得て，固体表面から放出される現象を，（　a　）という．タングステンフィラメントなどを通電加熱する際，電子が熱的に励起され放出される場合を（　b　）と言い，金属に光を照射したときに電子が光により励起され放出される現象を（　c　）という．

1. (a) 電子放出，　(b) 熱電子放出，　(c) 光電子放出
2. (a) 電子放出，　(b) 熱放出，　(c) 光電子放出
3. (a) 電子輻射，　(b) 熱放出，　(c) 光放射
4. (a) 電流放出，　(b) 熱線放射，　(c) 光電子放出
5. (a) 電子発生，　(b) 熱電子放出，　(c) 光放射

解説：（基礎４１）　　解答 1　（〜基礎４２）

熱電子放出：導体を高温に熱したとき固体の外に電子が放出される現象を熱電子放出という．（理化学辞典）これはエジソンによって発見（1884 年）され，リチャードソンによって研究されたので，エジソン効果またはリチャードソン効果と呼ばれる．熱電子放出により固体外に放出された電子が熱電子である．金属などの固体中の電子のエネルギーは低温では最も高い場合でもフェルミエネルギーであり，電子を固体外に引き出すには少なくとも仕事関数（基礎４０の解説を参照）に等しいエネルギーを与える必要がある．固体を加熱すると電子のエネルギー分布は広がってわずかではあるが真空準位に近い（または超える）エネルギーを持つ電子が存在するようになる．このような電子が表面に達すると固体外に放出される．

熱せられた固体（金属）の温度を T，仕事関数を φ，ボルツマン定数を k_B とすると，固体の単位面積当りに引き出せる電流の最大値（飽和電流密度）i_sは

$$i_s=A\,T^2\exp(-\varphi/k_BT)$$　（リチャードソン-ダッシュマンの式）

で表される．ここでＡはリチャードソン定数であり，金属の場合 $120\mathrm{A/cm^2K^2}$ で与えられるが，必ずしも実測とは一致しない．

光電子放出：物質に光（X 線も含む）を照射することにより電子が固体外部に放出される現象は光電子放出または（外部）光電効果である．

問４２　次の文章中の (a)〜(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

金属表面に光を照射して電子が放出される（　a　）はアイシュタインによる光量子仮説により，そのメカニズムが解明された．また，対向電極に十分に高い正電圧を印加して，固体表面から電子を放出させる現象を（　b　）という．この時，固体表面から真空へと脱出する際のポテンシャル障壁は高電界により薄くなり，電子は（　c　）効果により真空中へと放出される．

1. (a) 光電子放出，　(b) 高電圧放射，　(c) トンネル
2. (a) 光電子放出，　(b) 電界電子放出，　(c) トンネル
3. (a) 光放射，　(b) 光電子放出，　(c) トムソン
4. (a) 光電子放出，　(b) 電界電子放出，　(c) アインシュタイン
5. (a) 光放射，　(b) 電界輻射，　(c) トンネル

解説：（基礎４２）　　解答 2　（〜基礎４１）

光電子放出：物質に光（X 線も含む）を照射することにより電子が固体外部に放出される現象は光電子放出または（外部）光電効果である．（理化学辞典）金属などの固体中の電子のエネルギーは低温では最も高い場合でもフェルミエネルギーであり，電子を固体外に引き出すには少なくとも仕事関数に等しいエネルギーを与える必要がある．外部光電効果を生じる最小の光子エネルギーは

$$h\nu_0=\varphi$$

ここで，h はプランク定数，ν_0 は光の限界振動数，φ は物質の仕事関数である．アインシュタインはこの事実を光の粒子性を示すもの（光量子仮説）として説明した．限界振動数を超える振動数（$\nu > \nu_0$）を持つ光が入射したとき，放出される光電子の運動エネルギーは，$\varepsilon = h(\nu-\nu_0)$　となる．

電界電子放出：金属など導体の表面に十分に強い電界が加えられたとき，導体内から電子が放出される現象．金属などの導体内から電子を外部に放出するには，仕事関数（基礎４０の解説参照）以上のエネルギーを電子に与えなければならないが，表面に充分強い電界が存在すると電子を導体内に閉じ込めているエネルギー障壁が薄く（＜1nm）なり，電子がその障壁をトンネル効果によって透過出来るようになる．（表面科学会編「新版 表面科学の基礎と応用」（エヌティーエス，2004 年），pp.806 参照）

このとき観測される電流 I は Fawler-Nordheim の式 $I=AF^2\exp(-B\varphi^{3/2}/F)$　で近似的に表される．ここでＦは表面の電界，φ は仕事関数，ＡおよびＢは物質や表面状態に依存する定数である．電界 F は導体に加えられる電圧 V に比例するから，$I=A'V^2\exp(-B'\varphi^{3/2}/V)$　ともあらわされる．平坦な面に強電界を加えることは難しいが，鋭く尖った針状電極に負の高電圧（数 kV）を加えると，針状電極先端には容易に 10^{10} V/m 程度の強電界を発生させることができ，電界電子放出が生じる．電界電子放出が生じているとき，観測される電流を I，印加電圧を V（電界 F）として，$1/V$（または $1/F$）を横軸に，I/V^2（I/F^2）の対数を縦軸とした図（Fawler-Nordheim プロット，F−N プロット）を描くと直線の関係が得られる．この傾きは仕事関数

$\varphi^{3/2}$ に比例する．

トムソン効果：導体物質に電流を流すとジュール熱が発生するが，導体内に温度勾配のある場合にはジュール熱の他にその物質内部で温度勾配と電流に比例する熱の発生または吸収が生じる．これは熱電効果の一種であり，J. J. Thomson により発見され（1856 年）トムソン効果と呼ばれる．（理化学辞典）それゆえトムソン効果は，電子の真空中への放出現象とは無関係である．

問４３　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

固体表面では表面に局在した（　a　）が存在する．（　a　）ができる原因は大きく二つある．一つは，表面近傍で電子が感じるポテンシャルが結晶内部と異なることで表面に局在状態ができる．これを（　b　）と呼ぶ．これは，例えば Cu(100)面に見られる．もう一つの原因は，結晶内部でエネルギーバンドギャップを形成していた因子が表面で無くなることである．このような原因で生成された状態を（　c　）と呼ぶ．Si(111)面などの半導体表面で見られる（　d　）はこの状態に含まれる．以上の二つとはその起源が大きく異なるが，金属表面に弱く束縛された（　e　）も広い意味では（　a　）に含まれる．

1. (a) 鏡像力表面状態，(b) ショックレー状態，(c) タム状態，　(d) ダングリングボンド状態，(e) 表面電子状態
2. (a) ダングリングボンド状態，(b) タム状態，(c) ショックレー状態，(d) 表面電子状態，(e) 鏡像力表面状態
3. (a) ダングリングボンド状態，(b) 鏡像力表面状態，(c) ショックレー状態，(d) タム状態，(e) 表面電子状態
4. (a) 表面電子状態，(b) タム状態，(c) ショックレー状態，(d) ダングリングボンド状態，(e) 鏡像力表面状態
5. (a) 表面電子状態，(b) タム状態，(c) ダングリングボンド状態，(d) 表面電子状態，(e) 鏡像力表面状態

解説：（基礎４３）　　解答 4

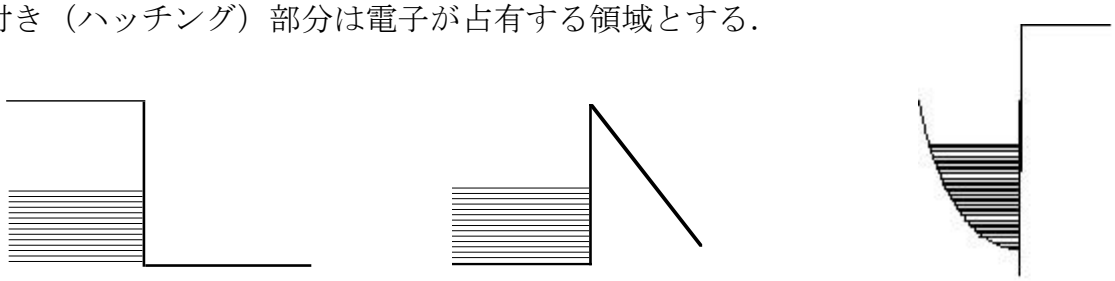
表面電子状態：結晶性固体を構成する原子は規則正しく並んでおり，固体の中の電子に対して周期的ポテンシャルを形成している．巨視的結晶性固体を考える場合には周期的ポテンシャルが無限に広がっていると考え，固体表面で周期的ポテンシャルが断ち切られることによる効果を無視している．ところが固体表面および表面近傍の電子状態を問題とする場合にはこれを無視するわけにはゆかない．表面で周期的ポテンシャルが断ち切られた結果，周期性に由来する電子のエネルギーバンドとは異なった電子状態が生じる（ショックレー状態）．また表面では，結晶内部の電子が感じるポテンシャルとは異なったポテンシャルとなり，固体内部のエネルギーレベルとは異なるものとなる（タム状態）．共有結合性半

導体の表面では結合する相手の原子のない結合手（ダングリングボンド）が存在し，これはショックレイ状態の一種である．タム状態は強結合近似の理論から導かれたものであり，ショックレー状態は自由電子近似の理論から導かれたもので，歴史的には両者は区別されているが，実際の表面電子状態は両者の性質を併せ持っている．

鏡像力表面状態：金属表面から距離 x だけ離れた位置に電子がある場合，その電子による電界によって金属表面に正電荷が誘起される結果，その電子自身が，金属内の深さ x に正電荷を持つ鏡像によるものと等価な引力（鏡像力：image force）を受けることになり，それにより金属表面の真空側に束縛準位（鏡像力状態）が形成される．この状態は水素原子様になっているので，そのエネルギー準位は E_{vac}-0.85[eV]/n^2（n=1,2,⋯，E_{vac} は真空準位）と表され，多くの場合，金属のフェルミ準位よりも高いエネルギー位置にあり，非占有準位である．

その他にトポロジカル表面状態と呼ばれる成因の全く異なる表面電子状態が最近発見されている．

問４４　金属表面に垂直に 1 V/nm 程度の強い電界が印加されると，内部の電子は表面からトンネル効果で外部（真空）へ放出される．この現象を電界（電場）電子放出と呼ぶ．このとき表面電子が感じるポテンシャルは以下の図のうちどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．ただし，左側が金属，中央が表面，右側が真空，実線は表面電子が感じるポテンシャル，影付き（ハッチング）部分は電子が占有する領域とする．



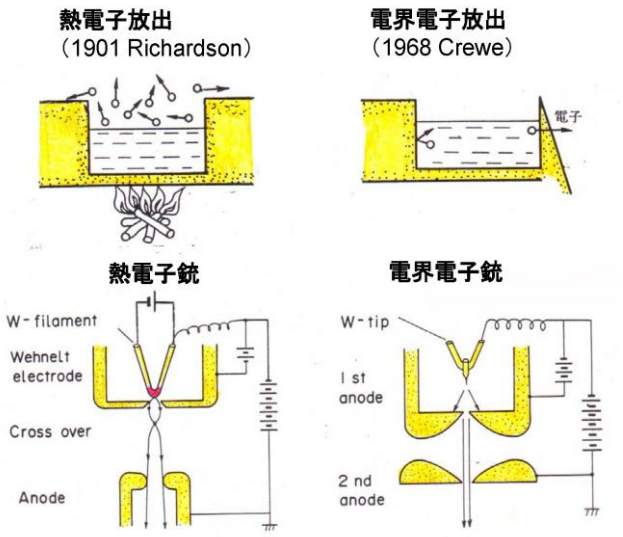
(1)　(2)　(3)

(4)　(5)

解説：（基礎４４）　　解答 2

基礎４８の解説を参照.

電子は，仕事関数によって金属内に閉じ込められている．電場を印加しなければ金属の外（問題の図の右側）の真空準位は，一定のエネルギーである．ここで，金属表面に垂直方向に強い電場を印加すると，電位勾配，すなわちポテンシャル勾配が生じる．しかし，金属内部（問題の図の左側）には電場は染み込まないのでポテンシャルは変化しない．よって，金属の外（問題の図の右側）の真空準位は傾斜を持つようになり，真空中の電場は，真空準位の勾配として表現できる．このようにしてできた三角形のポテンシャル障壁の厚さは，印加する電場が十分大きい場合，非常に薄くなり，その結果，金属内部の電子がトンネルして外に出てくる．これが電界電子放出である（右図の右側参照）.



熱電子放出と電界電子放出。

金属内部の電子を外に放出させる方法には，電界電子放出の他に，熱電子放出と光電子放出がある．熱電子放出のためには，金属を高温に加熱し，その熱エネルギーによって仕事関数を乗り越える運動エネルギーを得た電子が外に出てくる（右図の左側参照）.

それぞれの電子放出過程を利用した電子銃（熱電子銃，電界電子銃，フォトカソード）は電子顕微鏡や電子回折装置，ブラウン管などで利用されている．それらの電子線の波として性質（コヒーレンス長）は，電子が飛び出す「光源」のサイズとどの程度エネルギーが揃っているかに依存する．光源サイズが小さいほうが電子線の「開き角」β が小さくなり，平行性の高い電子線となる．その結果，波の横幅の実効的な幅を表す横コヒーレンス長 W は

$$W \cong \frac{\lambda}{2\beta}$$

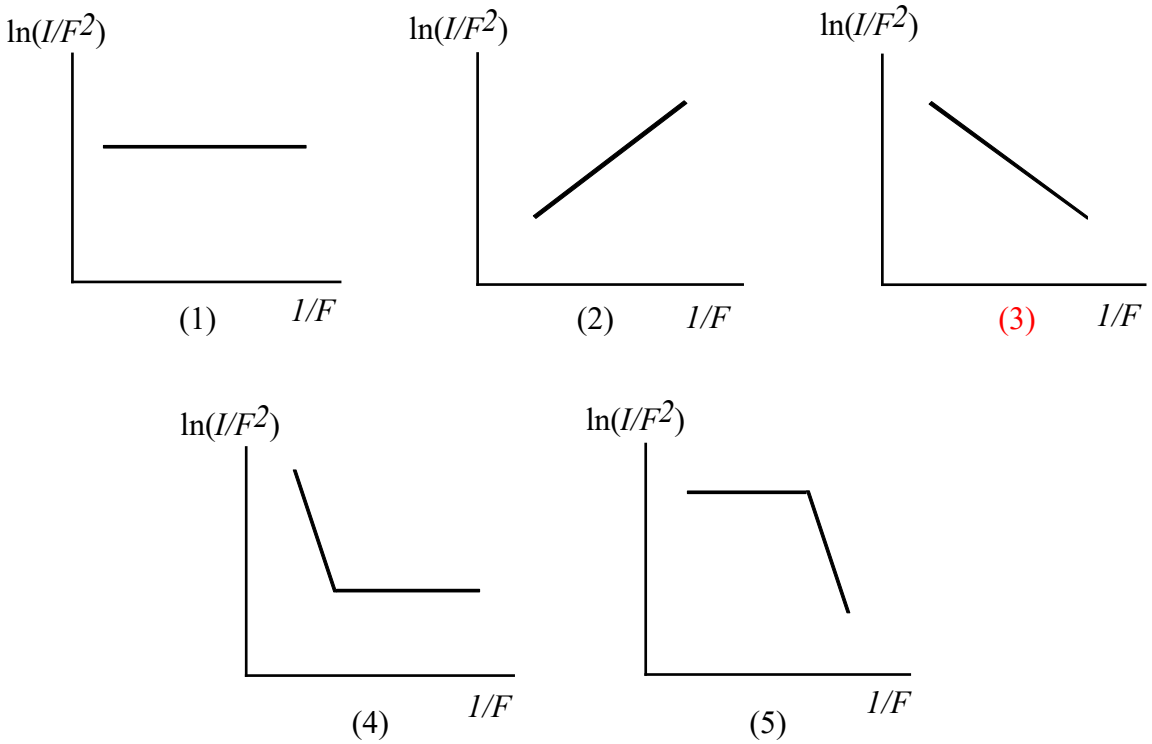
と書けるので，波としての幅の広い電子線になる．一方，波の実効的な長さ（波連の長さ，縦コヒーレンス長）ℓは，

$$\ell \cong \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$$

と書けるので，波長のばらつき$\Delta\lambda$が小さいほど波として長いコヒーレンス長を持つ電子線になる.

通常用いられているヘアピン型の熱電子銃からの電子線では，高温の電子源から出てくるのでエネルギー幅がおよそ 2 eV，光源サイズが約 20μm程度である．その結果，W @20 nm，ℓ @200 nm となる．一方，室温のエミッターの冷陰極型電界電子銃の電子線では，エネルギー幅が 0.3 eV，光源サイズが 10 nm 程度なので，W @600 nm，ℓ @1.3μmとなり，熱電子よりはるかにコヒーレンス長の長い「綺麗な」電子波と言える．冷陰極型電界電子銃は，高分解能電子顕微鏡や電子ホログラフィなど，干渉性の高い電子線が必要とされる装置に利用されている.

問４５　金属表面に印加した電界強度 F [V/nm]とそれによって放出された電流値 I [A]の関係を，縦軸 $\ln(I/F^2)$，横軸 $1/F$ としたグラフはFowler-Nordheimプロット（F-Nプロット）と呼ばれ，電界電子放射の電流-電界特性として知られている．Fowler-Nordheim プロットの概形として適切な図はどれか．1～5 の番号で答えなさい．



解説：（基礎４５）　　解答 3　　（技術３４）

基礎４２の解説を一部引用．

電界電子放出：金属など導体の表面に十分に強い電界が加えられたとき，導体内から電子が放出される現象．金属などの導体内から電子を外部に放出するには，仕事関数（基礎４０の解説参照）以上のエネルギーを電子に与えなければならないが，表面に充分強い電界が存在すると電子を導体内に閉じ込めているエネルギー障壁が薄く（＜1nm）なり，電子がその障壁をトンネル効果によって透過出来るようになる．（表面科学会編「新版 表面科学の基礎と応用」（エヌティーエス，2004 年），pp.806 参照）

このとき観測される電流 I は Fawler-Nordheim の式 $I=AF^2\exp(-B\varphi^{3/2}/F)$　で近似的に表される．ここで F は電界，φ は仕事関数，A および B は定数である．電界 F は導体に加えられる電圧 V に比例するから，$I=A'V^2\exp(-B'\varphi^{3/2}/V)$　ともあらわされる．

平坦な面に強電界を加えることは難しいが，鋭く尖った針状電極に負の高電圧（数 kV）を加えると，針状電極先端には容易に 10^{10} V/m 程度の強電界を発生させることができ，電界電子放出が生じる．電界電子放出が生じているとき，観測される電流を I，印加電圧を V（電界 F）として，$1/V$（または $1/F$）を横軸に，I/V^2（I/F^2）の対数を縦軸とした図（Fawler-

Nordheim plot，F−N プロット）を描くと直線の関係が得られる．この傾きは仕事関数 $\varphi^{3/2}$ に比例する．

問４６　次の測定法のうち仕事関数の絶対値を測定できるものはどれか．適切な語句だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) X 線光電子分光法（XPS），　(b) 真空紫外光電子分光法（UPS），
(c) オージェ電子分光法（AES），　(d) 電子エネルギー損失分光法（EELS），
(e) 走査トンネル顕微鏡（STM），　(f) 原子間力顕微鏡（AFM）

1. (a) (b),　2. (a) (b) (c) (d) (e) (f),　3. (b),　4. (e),　5. (e) (f)

解説：（基礎４６）　解答 1　（分析法各論５０）

●仕事関数 ϕ は，物質の表面から一個の電子を無限遠まで取り出すのに必要な最小のエネルギーのことである．

●X 線光電子分光法(XPS)は，1000eV 程度のエネルギー $h\nu$ を持つ X 線を試料に入射したとき，真空中に放出される電子の運動エネルギーを測定して，試料のエネルギー準位 E_B に関する情報を得る分析手法である．光（この場合 X 線）の照射により放出される電子を光電子という．光電子の運動エネルギー E は，電子が無限遠で静止している状態（E_{vac}）を基準とする．また，試料中の電子のエネルギー準位 E_B はフェルミエネルギー（$E_F = E_{vac} - \phi$）を基準とする．従って，エネルギー保存則から，$E = h\nu + E_B - \phi$ が成立するので，光電子の最大の運動エネルギー $E_{max} = E(E_B=0) = h\nu - \phi$ と X 線のエネルギー $h\nu$ から仕事関数 ϕ の絶対値を求めることができる．

●真空紫外光電子分光法 (UPS) は，真空紫外光（10～数 10eV）を試料に照射したとき真空中に放出される光電子のエネルギーを測定する手法である．XPS と同様仕事関数の絶対値を求めることができる．

●オージェ電子分光法(AES)は，高エネルギーの電子等を試料に照射したとき，試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することにより試料の元素組成などについての情報を得る分析手法である．高エネルギーの電子等を試料に照射すると，内殻（例えば K 殻）に正孔が生じる．L 殻（エネルギー E_L）などの電子が K 殻（エネルギー E_K）に生成した正孔に遷移する際に，余分のエネルギー（$E_L - E_K$）を L 殻の他の電子に与えて表面から電子が放出される．この電子をオージェ電子という．オージェ電子の運動エネルギーは $E_{Auger} = (E_L - E_K) + E_L$ で表される．この式から分かるように，オージェ電子のエネルギーは試料のエネルギー準位の差により決まり，仕事関数は相殺されて式の中に入ってこない．内殻の電子エネルギーは原子の存在環境の影響を多少受けるので，仕事関数の効果を含むことがあるが，その効果は小さい．従って，オージェ電子分光法により仕事関数の絶対値を求めることはできない．

●電子エネルギー損失分光法(EELS)は，試料に電子を入射したときに試料から再放出される電子の運動エネルギーを測定する分析手法である．入射した電子は試料内で格子振動，プラズマ振動，電子励起等により非弾性散乱されてエネルギーを失い，再度試料外に放出される．

エネルギーの損失量を測定することにより試料についての情報を得ることが出来る．電子顕微鏡と併用して用いられることが多い．仕事関数に関する情報は含まない．

●走査トンネル顕微鏡(STM)は探針と試料間に流れるトンネル電流を測定するものであり，流れる電流は探針試料間距離，探針試料間バイアス電圧，試料の電子状態密度，フェルミレベル（仕事関数）に依存する．試料上の仕事関数の変動を観測することはできるが，探針の仕事関数が分からない限り絶対値を得ることは難しい．

●原子間力顕微鏡(AFM)は探針と試料間に働く力を測定するものである．導電性探針を用い，ケルビン容量法と同じ原理で局所的な仕事関数を測定することは出来るが，絶対値を得ることはできない．

問４７　仕事関数の異なる 2 種類の金属平板を平行に向き合わせ，導線で結合してある．次の記述のうち適切なものの組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．金属平板は近似的に無限大とする．

(a) 2 枚の金属平板の間には電場が存在しない．
(b) 2 枚の金属平板の間には電場が存在する．
(c) 2 枚の金属平板の間の距離を周期的に変化させると導線に交流が流れる．
(d) 2 枚の金属平板の間の距離を周期的に変化させても，導線に電流は流れない．
(e) 金属平板の間隔を 2 倍にすると電場の大きさは半分になる．
(f) 金属平板の間隔を 2 倍にすると電場の大きさは 2 倍になる．
(g) 金属平板の間隔を 2 倍にしても，電場の大きさは変わらない．

1. (a) (c) (g),　2. (a) (d) (g),　3. (b) (c) (e),　4. (b) (c) (f),　5. (b) (d) (e)

解説：（基礎４７）　解答 3

２種の金属平板 AB の仕事関数をϕ_Aおよびϕ_Bとする．

仕事関数は，真空準位ε_{vac}と固体中の電子の化学ポテンシャルμの差によって定義される．仕事関数の異なる金属 A および B があってその仕事関数が$\phi_A > \phi_B$の関係にあると$\phi_A = \varepsilon_{vac}-\mu_A > \phi_B = \varepsilon_{vac}-\mu_B$の関係より化学ポテンシャルの関係$\mu_A < \mu_B$を得る．

化学ポテンシャルの異なる金属を導線でつなぐと，電子は化学ポテンシャルの高い金属から低い金属に移動して各金属を帯電させる．$\mu_A < \mu_B$の場合，B から A に電子が移動して，A は負に B は正に帯電することにより電気的ポテンシャルを含めた化学ポテンシャルは等しくなる．このため　AB 間には $qV_{AB} = \phi_A - \phi_B$ に等しい電位差が生じる．その結果，金属板 AB の間隔を d とすると金属板 AB 間には電界 $E_{AB} = V_{AB}/d$ が存在する．このとき金属板間隔 d が変化すると電界 E_{AB} が変化するため，金属板 AB の表面に誘起される電荷が変化して導線に電流が流れる．間隔 d が大きくなると電界が小さくなるので金属板表面に誘起される電荷は減少し，$\phi_A > \phi_B$ の場合導線を通して A から B へ電子が移動する．（電流は B から A へ流れる）

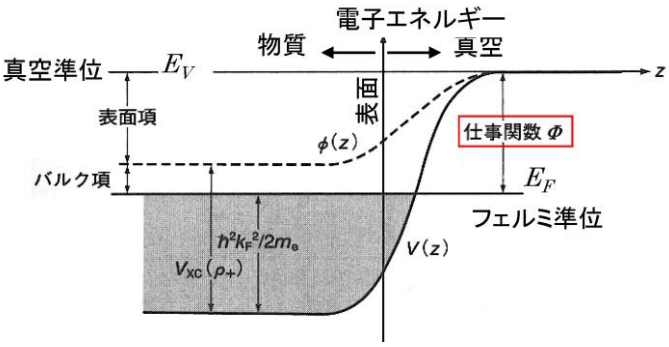
問４８　次の文章中の (a)～(f) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

金属の仕事関数は（　a　）で定義される物理量で，その起源はバルクの電子エネルギー成分と表面での電気二重層ポテンシャルエネルギーの合計である．その値はおよそ（　b　）eV 程度で，固体中の電子密度，構成原子種，結晶面方位に依存している．電子密度が（　c　），原子の（　d　）が大きいとき，仕事関数の値は大きい．原子の面密度が（　e　）ほど仕事関数は大きいので，面心立方格子（fcc）の場合，仕事関数の大きさは（　f　）の順となる．

1. (a) 真空準位とフェルミ準位のエネルギー差，　(b) 0.5～1，　(c) 大きく，
   (d) 電子数，　(e) 小さい，　(f) (110) < (111) < (100)
2. (a) 真空準位とフェルミ準位のエネルギー差，　(b) 2～5，　(c) 大きく，
   (d) 電気陰性度，　(e) 大きい，　(f) (110) < (100) < (111)
3. (a) 電子親和力，　(b) 0.5～1，　(c) 小さく，
   (d) 電子数，　(e) 大きい，　(f) (111) < (100) < (110)
4. (a) フェルミ準位と価電子帯最高準位のエネルギー差，　(b) 2～5，　(c) 小さく，
   (d) 電気陰性度，　(e) 小さい，　(f) (100) < (110) < (111)
5. (a) フェルミ準位と価電子帯最高準位のエネルギー差，　(b) 0.5～1，(c) 大きく，
   (d) 電気陰性度，　(e) 大きい，　(f) (100) < (111) < (110)

解説：（基礎４８）　　解答 2

物質中の電子を外に取り出すのに必要なエネルギーの最小値を仕事関数Φという．具体的には，物質中の最高占有エネルギー準位（金属の場合，フェルミ準位 EF ）にある電子を真空準位 EV，つまり物質の表面の直上（表面から鏡像力の影響を無視できる程度の距離～1 μm）の真空中に出すのに必要なエネルギーであり，分子の言葉ではイオン化ポテンシャルに相当する（右図）．



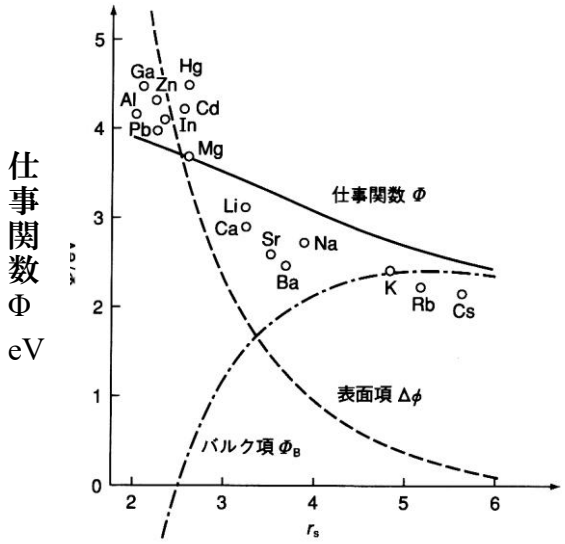
物質中，あるいは物質表面にとらえられている電子は，真空中の自由電子よりエネルギーが低い．それは，２つの理由による．第１が表面項，第２がバルク項といわれるエネルギーである．物質表面では，電子が表面での急峻なポテンシャル変化に対応できず，真空側に滲み出す．そうすると，表面から少し内側では電子が不足するので，正電荷を持ち，表面より少し外側では負電荷が分布する．その結果，電気二重層が形成される．これはコンデンサーと同じなので，正電荷側（物質内部）の電子は負電荷側（真空側）よりポテンシャルが低くなる．これが仕事関数の表面項の原因である．

一方，物質内部は電子が満ち満ちているが，１つの電子の周りには電子間のクーロン反発に

よって他の電子を遠ざけている（相関相互作用）領域が存在する（クーロン孔，相関ホールと呼ばれる）．さらに，同じスピンを持つ電子同士は，パウリの排他原理による交換相互作用による反発がはたらき，さらに他の電子を排除している領域が存在する（フェルミ孔，交換ホールと呼ばれる）．つまり，各電子の周りには電子密度がやや低く実効的に正電荷を持つ球が存在して安定化している．そのような交換相関相互作用による安定化エネルギーVxc から運動エネルギーを差し引いた量がバルク項である．物質内での電子の密度 ρ から，電子 1 個当たりが球として体積を占めるとしたとき，この球の半径を，Bohr 半径 (=0.52 Å)を単位として，

$$r_S = \frac{(3/4\pi\rho)^{1/3}}{a_B}$$

と書くと，クーロン孔やフェルミ孔の大きさは r_S が大きいほど（低電子密度ほど）大きくなり，バルク項が大きくなる．逆に r_S が小さいほど Vxc が小さくなり，さらに運動エネルギー が大きくなるのでバルク 項が小さくなる．一方，高電子密度物質ほど表面での電子の滲み出しによる表面電気二重層が強くなるので，表面項が大きくなる．これらの関係は上の図に示した様々な金属の仕事関数の違いを系統的に説明する．



仕事関数の電子密度依存性[1]。

仕事関数は同じ物質でも表面の面方位によって異なる．fcc 金属であれば，(111)面>(100)面>(110)面の順，bcc 金属では(110)面>(111)面>(100)面というように，一般に表面での原子数の面密度が大きいほど仕事関数が大きい．これは表面項の違いに起因している．

仕事関数は，物質からの光電子放出や熱電子放出，電界電子放出特性などを決める重要な物性値である．電界電子放出の場合，印加する電場の強さと放射電子数の関係式（Fowler-Nordheim(FN)プロット）から仕事関数を測定することができる．光電子分光法やオージェ電子分光法でも測定可能である．

金属の場合，仕事関数＝電子親和力＝イオン化エネルギー＝(真空準位—フェルミ準位)だが，半導体の場合には，電子親和力＝(真空準位—伝導帯の底)，イオン化エネルギー＝（真空準位—価電子帯頂上）であり，仕事関数とは異なる．また，表面にアルカリイオン吸着などの表面処理を施して，真空準位を伝導帯の底より低い状態にすることもできる．これを負の電子親和力（negative electron affinity, NEA）表面といい，効率的な電子放射源として利用されつつある．

[1] 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).

問４９　次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

金属の仕事関数の測定方法の代表例は，（ a ）である．金属の仕事関数は真空準位と（ b ）の

エネルギー差で定義される．半導体では，仕事関数は（ c ）で定義される．半導体の仕事関数は，Kelvin 法とよばれる実験によって（ d ）を決定することで測定される．

1. (a) 接触電位差法と電界電子放出，(b) フェルミ準位，
   (c) フェルミ準位と価電子帯最高準位のエネルギー差，(d) 接触電位差
2. (a) 光電子放出と電界電子放出，　(b) フェルミ準位，
   (c) 真空準位と化学ポテンシャルのエネルギー差，　(d) 接触電位差
3. (a) 光電子放出と電界蒸発，　(b) 最高占有分子軌道，
   (c) 真空準位と化学ポテンシャルのエネルギー差，　(d) 接触電位差
4. (a) 接触電位差法と電界電子放出，(b) 不純物準位，
   (c) 真空準位と化学ポテンシャルのエネルギー差，　(d) 静電容量
5. (a) 光電子放出と電界電子放出，　(b) 最高占有分子軌道，
   (c) フェルミ準位と価電子帯最高準位のエネルギー差，(d) 静電容量，

解説：（基礎４９）　　解答 2

X 線光電子分光法(XPS)：信号として得られる光電子の運動エネルギーEは，E_Bを電子の束縛エネルギー，$h\nu$を入射光子エネルギーとして$E=h\nu-E_B+\Phi$と表される．観測できる最大の運動エネルギーは $E_M= h\nu-\varphi+\Phi$として与えられるので，試料の仕事関数 φ の絶対値を求めることができる．ただし光電子の運動エネルギーには電子分光器の仕事関数Φが含まれるので注意を要する．

電界電子放出：金属など導体の表面に十分に強い電界が加えられたとき，導体内から電子が放出される現象．（基礎４５の解説を参照）金属などの導体内から電子を外部に放出するには，仕事関数（基礎４０の解説参照）以上のエネルギーを電子に与えなければならないが，表面に充分強い電界が存在すると電子を導体内に閉じ込めているエネルギー障壁が薄く（<1 nm）なり，電子がその障壁をトンネル効果によって透過出来るようになる．（表面科学会編「新版 表面科学の基礎と応用」（エヌティーエス，2004 年），pp.806 参照）

このとき観測される電流 I は Fawler-Nordheim の式 $I=AF^2\exp(-B\varphi^{3/2}/F)$　で近似的に表される．ここで F は電界，φ は仕事関数，A および B は定数である．電界 F は導体に加えられる電圧 V に比例するから，$I=A'V^2\exp(-B'\varphi^{3/2}/V)$　ともあらわされる．

平坦な面に強電界を加えることは難しいが，鋭く尖った針状電極に負の高電圧（数 kV）を加えると，針状電極先端には容易に 10^{10} V/m 程度の強電界を発生させることができ，電界電子放出が生じる．電界電子放出が生じているとき，観測される電流を I，印加電圧を V（電界 F）として，$1/V$（または $1/F$）を横軸に，I/V^2（I/F^2）の対数を縦軸とした図（Fawler-Nordheim プロット，F−N プロット）を描くと直線の関係が得られる．この傾きは仕事関数 $\varphi^{3/2}$ に比例する．

Kelvin 法：化学ポテンシャルの異なる金属を導線でつなぐと，電子は化学ポテンシャルの高い金属から低い金属に移動して各金属を帯電させる．$\mu_A < \mu_B$ の場合，B から A に電子が移動して，A は負に B は正に帯電することにより電気的ポテンシャルを含めた化学ポテンシャルは

等しくなる．このため　AB 間には $qV_{AB}=\phi_A-\phi_B$ に等しい電位差が生じる．その結果，間隔を d の金属板 AB 間には電界 $E_{AB}=V_{AB}/d$ が存在し，相対する金属 AB の表面に電荷 $Q=\pm\varepsilon V_{AB}/d$ が誘起される．（εは金属 AB 間の誘電率）このとき金属板間隔 d が変化すると電界が変化するので金属表面に誘起される電荷も変化して導線に電流が流れる．間隔 d が大きくなると電界が小さくなるので金属板表面に誘起される電荷は減少し，$\phi_A > \phi_B$ の場合導線を通して A から B へ電子が移動する．（電流は B から A へ流れる）この金属板 AB に適切な電位差を加えて化学ポテンシャルを同一にすると金属板間隔を変化させても電流は流れない．電流の流れない印加電圧(接触電位差に等しい)V_{AB} を測定することによって既知の仕事関数 W_A を用いて，$qV_{AB}=\varphi_B-\varphi_A$ より金属板板 B の仕事関数 φ_B を求めることができる．

電界蒸発：金属など導体の表面に十分に強い電界が加えられたとき，導体表面からイオンが放出される現象．イオンの電界放出．針状電極に高電圧を加えると先端に高電界が発生する．結晶性の物質では先端表面には原子ステップが存在して，その部分で特に電界が強くなるため原子ステップの原子がイオンとして引出される．このイオンは電界の方向に飛行するので，イオンの検出方向により針先端の原子の配列が，また質量分析によりイオンの種類を特定することができる．（FIM，3DAP）電子の仕事関数とは関係がない．

問５０　吸着平衡にある場合，吸着の進行で吸着系の自由エネルギーは変化しない．また，一般的な吸着では気体の 3 次元状態から吸着の 2 次元状態に変化すると考える．自由エネルギーの変化分は $\Delta F=\Delta H-T\Delta S$ で表される．ここで ΔH はエンタルピーの変化分，ΔS はエントロピーの変化分である．またエンタルピー H は，内部エネルギー U，圧力 P，系の体積 V によって $H=U+PV$ で表される．このとき，次の記述のうち適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 吸着によるエンタルピーの変化はエントロピーの変化に比例する．
(b) 吸着によるエンタルピーの変化はエントロピーには依らない．
(c) 吸着によるエンタルピーの変化は温度に比例する．
(d) 吸着によるエンタルピーの変化は温度に依らない．
(e) 吸着によるエンタルピーの変化は近似的に内部エネルギーの変化に等しい．
(f) 吸着によるエンタルピーの変化は内部エネルギーには依らない．

1. (a) (c) (e),　2. (a) (d) (e),　3. (a) (d) (f),　4. (b) (c) (e),　5. (b) (d) (f)

解説：（基礎５０）　解答 1

自由エネルギー：エンタルピーと温度とエントロピーの積の差．すなわち自由エネルギーを F，エンタルピーを H，温度を T，エントロピーを S とすると，$F=H-TS$ を自由エネルギーという．

エンタルピー：エンタルピーは内部エネルギー U と外部からの仕事の和であり，圧力 P と系の体積 V により，$H=U+PV$ である．

吸着により，自由エネルギーが変化しない場合，$\Delta F=0$ なので，$\Delta H=T\Delta S$ となる．従って，吸着によるエンタルピーの変化はエントロピー変化に比例する．またこのときのエンタルピー変化は温度にも比例する．吸着において，圧力と系の体積はほとんど変化しないので，エンタルピーの変化は近似的に内部エネルギーの変化に等しいと考えてよい．

問５１　吸着平衡にある場合，吸着の進行で吸着系の自由エネルギーは変化しない．また，一般的な吸着では気体の 3 次元状態から吸着の 2 次元状態に変化すると考える．自由エネルギーの変化分は$\Delta F=\Delta H-T\Delta S$ で表される．ここでΔH はエンタルピーの変化分，ΔS はエントロピーの変化分である．またエンタルピーH は，内部エネルギーU，圧力 P，系の体積 V によって $H=U+PV$ で表される．このとき，次の記述のうち適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 吸着においてエントロピーが減少するのでエンタルピーは増大する．
(b) 吸着においてエントロピーが減少するのでエンタルピーも減少する．
(c) 吸着において内部エネルギーが増大するので吸着は発熱反応である．
(d) 吸着において内部エネルギーが減少するので吸着は発熱反応である．
(e) 吸着においてエンタルピーが減少するので吸着は発熱反応である．
(f) 吸着においてエンタルピーが増大するので吸着は発熱反応である．
(g) 吸着においてエンタルピーが増大するので吸着は吸熱反応である．

1. (a) (g),　2. (a) (c) (f),　3. (a) (d) (f),　4. (b) (c) (e),　5. (b) (d) (e)

解説：（基礎５１）　解答 5

基礎５０の解説を参照．

エンタルピーの変化はエントロピーの変化に比例するので，エントロピーが減少すればエンタルピーも減少する．吸着系ではエンタルピーの変化は近似的に内部エネルギーの変化に等しいので，エンタルピーが減少すれば内部エネルギーが減少する．これによって吸着系の持つエネルギーが余るので，そのエネルギーを放出して，発熱する．

問５２　表面分析に関する次の説明文の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

表面分析は，固体表面から必要な情報を得るため，電磁波（光，X 線など），電子，（　a　），中性粒子（原子，分子など）などをプローブとして表面に当てて，表面層との相互作用の結果，放出された各種の量子や粒子を検出することによって行われる．

表面に電子を入射させた場合，その一部は（　b　）し，格子による回折などが生じる．他は吸着分子や格子の振動励起，さらに価電子や内殻電子の励起などの（　c　）の結果，光，二次電子，オージェ電子，（　d　）などを発生する．電子線は（　e　）レベルに絞ることも可能で，局所分析や二次元像を得るのに適している．

1. (a) 超音波，(b) 非弾性散乱，(c) 弾性散乱，　(d) X 線，　(e) 数 μm
2. (a) 超音波，(b) 弾性散乱，　(c) 非弾性散乱，(d) X 線，　(e) 数 μm
3. (a) 超音波，(b) 非弾性散乱，(c) 弾性散乱，　(d) 超音波，　(e) 数 nm
4. (a) イオン，(b) 弾性散乱，　(c) 非弾性散乱，(d) X 線，　(e) 数 nm
5. (a) イオン，(b) 弾性散乱，　(c) 非弾性散乱，(d) 超音波，　(e) 数 μm

解説：（基礎５２）　　解答 4

表面分析に用いられるプローブの主なものは，光（X 線），電子，イオン，中性粒子などである．熱や超音波は表面だけでなく試料内部に浸透してゆくので表面分析に含まれることは少ない．

表面に電子を入射した場合，散乱前後でエネルギーが保存される弾性散乱とエネルギーが変化する非弾性散乱が生じる．弾性散乱された電子は干渉性があるので結晶などでは回折を生じ，また吸着分子や格子の振動励起，さらに価電子や内殻電子の励起などによる非弾性散乱の結果，光，二次電子，オージェ電子，X 線などを発生する．電子は電荷を持っているため磁気レンズなどにより数 nm までしぼることが可能であり，微小部分析に適している．

問５３　固体表面における電磁波の振る舞いに関する次の文章の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

電磁波を物質に照射すると，波長によって異なるものの，電子線に比べて概して侵入深さが（　a　），振動励起，電子励起などの相互作用によって光，（　b　），（　c　），X 線などを放出する．これらのうち，固体内部で発生した光やX線は脱出深さが（　a　），（　d　）の評価になる．電磁波は物質との相互作用が小さく（　e　）が可能である．

1. (a) 大きく，　(b) 光電子，　(c) オージェ電子，　(d) バルク，　(e) 非破壊分析
2. (a) 小さく，　(b) 光電子，　(c) 散乱電子，　(d) 表面，　(e) 破壊分析
3. (a) 小さく，　(b) 陽電子，　(c) オージェ電子，　(d) 表面，　(e) 非破壊分析
4. (a) 大きく，　(b) 陽電子，　(c) 散乱電子，　(d) バルク，　(e) 非破壊分析
5. (a) 大きく，　(b) 光電子，　(c) オージェ電子，　(d) 表面，　(e) 破壊分析

解説：（基礎５３）　　解答 1

波長の短い X 線領域の電磁波は，電子などに比較して物質への侵入長が大きい．

電磁波は，原子振動を励起することにより試料を加熱することがある．また価電子などの外殻電子を励起することにより光（Cathode Luminescence）が，内殻および外殻電子を励起して電子が表面から脱出できるエネルギーを与えると光電子が発生する．光電子の発生などにより内殻に正孔が発生するとエネルギーの高い電子が遷移することにより X 線やオージェ電子が発生する．

電磁波の入射により物質に温度上昇，格子振動状態の変化，電子状態の変化が引き起こされるが，入射電磁波が取り除かれると照射前の状態に戻ることが多い．（非破壊分析）

問５４　Cu Kα線が物質に照射されたときに生じる現象の記述として適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) X 線は表面で屈折する．その屈折率は 1 よりわずかに大きい．
(b) 入射角が 1°以下のとき X 線は表面で全反射することがある．
(c) 結晶構造に依存する回折を生じる．
(d) 物質中の電子と相互作用して吸収され，光電子と蛍光 X 線などを発生する．

1. (a) (b) (c) (d),　2. (a) (b) (c),　3. (a) (b) (d),　4. (a) (c) (d),　5. (b) (c) (d)

解説：（基礎５４）　解答 5

基礎８４，基礎１２７の解説を参照．

X 線の屈折：X 線は電磁波でありその振動電界により物質中の原子（電子およびイオン）に分極が誘起される．電磁波の振動数が小さい場合には電子およびイオンの分極の位相は電磁波の位相からの遅れは小さいが，電磁波の振動数が X 線の領域に入ると誘起される分極の位相が大きく遅れて，物質中の電磁波の位相速度が光速を上回り，屈折率がわずかに 1 より小さくなる．屈折率が 1 より小さいとき X 線が真空から物質表面にすれすれの浅い角度（通常 0.5°より小さな角度）で入射すると全反射が生じる．全反射が生じる最大の角度を全反射臨界角度である．X 線吸収端（共鳴吸収エネルギー）E_0 以上のエネルギーでは屈折率 n の 1 からのずれ（$\delta=1-n$）は$(E-E_0)^{-1}$に比例する．

X 線の吸収：X 線の吸収は主として物質中の電子励起による．物質中の電子は X 線を吸収して高いエネルギー準位へ遷移するか，または物質外部へ電子を放出する．（光電子放出）殊に内殻電子の励起に必要なエネルギー（吸収端）で X 線の吸収係数は大きく変化する．吸収端以上のエネルギーにおける吸収係数はほぼ波長の 3 乗（λ^3）に比例する．

X 線の散乱と回折：基礎１２７の解説を参照．

問５５　表面分析に関する次の説明文の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

固体表面の微小領域の分析において，空間分解能は特に重要で，横方向については入射ビームの太さと，ビームの（　a　）に依存する．電子ビームは細く絞ることができるが，イオンビームは比較的困難なため，オージェ電子分光法では（　b　）程度まで横方向（表面面内方向）分解能が得られるに対し，通常の二次イオン質量分析法ではサブ μm 程度となる．深さ方向分解能は入射ビームがどの程度深く侵入できるか，またそこで発生したエネルギー種が表面まで達成できるかのいずれかによって決まる．電子やイオンの（　c　）は短く，（　d　）程度の深さ分解能が得られ，表面層の分析には好都合である．一方，X線では平均自由行程が長く，通

常の方法では深さ方向分解能は（　e　）程度となる．

1. (a) 散乱断面積，　(b) 100 nm，　(c) 平均自由行程，　(d) μm，　(e) μm
2. (a) 試料内部拡散，　(b) 100 nm，　(c) 阻止能，　(d) nm，　(e) μm
3. (a) 散乱断面積，　(b) 10 nm，　(c) 阻止能，　(d) μm，　(e) nm
4. (a) 試料内部拡散，　(b) 10 nm，　(c) 平均自由行程，　(d) nm，　(e) μm
5. (a) 試料内部拡散，　(b) 10 nm，　(c) 平均自由行程，　(d) μm，　(e) nm

解説：（基礎５５）　　解答 4

表面分析における空間分解能は，入射ビームの広がり，信号発生までに試料中で移動する距離（飛程）と広がり（内部拡散），試料で発生した信号が含まれる情報を失わずに進行する距離（平均自由行程）に依存する．電子ビームは磁気レンズにより数 nm まで細くすることはできるが，オージェ電子分光法では μA 程度の比較的大きな電流を用いることもあってビーム径は一般に大きくなる．また発生したオージェ電子の試料内の非弾性平均自由行程は数 nm 以下であるので，検出されるオージェ電子は試料表面近傍で発生するもののみであり，この領域では入射電子の内部拡散の影響は小さい．

問５６　固体表面におけるイオンの振る舞いに関する次の文章の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

数 keV～数 10 keV のイオンを入射させた場合，表面で強く（　a　）されたり，中性化されながら，一部は真空中へ跳ね飛ばされるが，残りは表面原子を（　b　），（　c　）しながら内部に侵入する．その過程でイオン，クラスター，光，X 線，電子などを放出する．したがって，一般的には試料破壊は免れないが，（　d　）を検出すれば最表面層近傍の評価ができる．（　e　）を用いれば表面第一層のみを評価することもできる．

1. (a) 散乱，　(b) チャネリング，(c) スパッタ，　(d) 二価イオン，(e) 高速イオン
2. (a) 散乱，　(b) ノックオン，　(c) スパッタ，　(d) 二次イオン，(e) 低速イオン
3. (a) 回折，　(b) チャネリング，(c) スパッタ，　(d) 二価イオン，(e) 低速イオン
4. (a) 散乱，　(b) チャネリング，(c) トンネリング，(d) 二次イオン，(e) 低速イオン
5. (a) 回折，　(b) ノックオン，　(c) トンネリング，(d) 二価イオン，(e) 高速イオン

解説：（基礎５６）　　解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる．

問５７　表面分析に関する次の説明文の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

二次イオン質量分析法は，試料表面にイオンを照射した時，試料表面からスパッタリングにより放出される粒子のうち（　a　）している粒子を（　b　）することにより試料の構成元素を定性的および定量的に分析する表面分析の代表的手法である．スパッタしながら分析すれば元素の深さ方向分布，一次イオンビームを走査すれば面内分布が測定できる．電気陰性度の（　c　）元素（Be,B,Mg,・・・）に対しては酸素イオン，逆傾向の元素（H,C,O,・・・）に対しては（　d　）を用いるとそれぞれ高い二次イオン検出効率が得られる．特に，微小領域の分析にはビーム径の細い電界放出による（　e　）イオンビームが用いられる．

1. (a) 中性化,　(b) 発光分析,　(c) 大きい,　(d) セシウム,　(e) ガリウム
2. (a) 中性化,　(b) 発光分析,　(c) 大きい,　(d) ヘリウム,　(e) セシウム
3. (a) イオン化,　(b) 質量分析,　(c) 大きい,　(d) ヘリウム,　(e) セシウム
4. (a) イオン化,　(b) 質量分析,　(c) 小さい,　(d) ヘリウム,　(e) セシウム
5. (a) イオン化,　(b) 質量分析,　(c) 小さい,　(d) セシウム,　(e) ガリウム

解説：（基礎５７）　解答 5　（分析法各論５６）

正解を挿入した問題文が解説となる．

問５８　イオン散乱における微分散乱断面積に関する適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

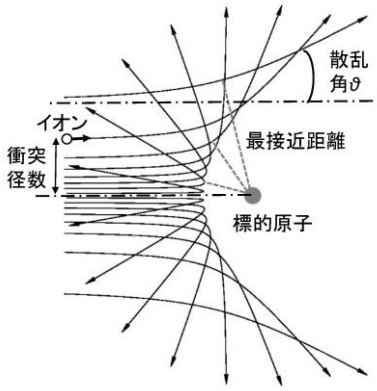
(a) 微分散乱断面積は散乱角が小さいほど大きい．
(b) 微分散乱断面積は散乱角に依存しない．
(c) 微分散乱断面積は入射イオンと標的原子のいずれに対しても原子番号の 2 乗に比例する．
(d) 微分散乱断面積は標的原子の原子番号の 2 乗に比例するが，入射イオンの原子番号にはよらない．
(e) 微分散乱断面積は入射イオンのエネルギーの 2 乗に反比例する．
(f) 微分散乱断面積は入射イオンのエネルギーの 2 乗に比例する．

1. (a) (c) (e),　2. (a) (c) (f),　3. (a) (d) (f),　4. (b) (c) (e),　5. (b) (d) (e)

解説：（基礎５８）　解答 1　（分析法各論６３）

ここでは，イオンと標的原子が衝突する際の相互作用は原子核の電荷 Ze によるクーロンポテンシャルのみであると仮定する．すなわちラザフォード散乱の場合を仮定する．イオンのエネ

ルギーが低くなるにしたがい，衝突の際のイオンと標的原子の最近接距離が長くなり，原子核の正電荷が内殻電子による負電荷により遮蔽されるため，ラザフォードの散乱断面積を補正することが必要になる．しかしながら，ここではラザフォードの断面積の式をベースに考える．



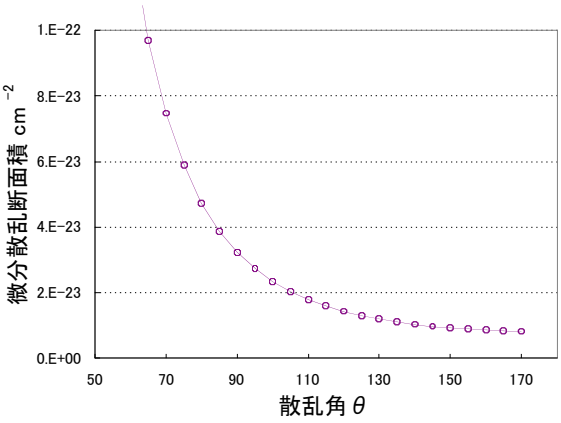
原子番号と入射イオンエネルギー依存性についてはラザフォードの式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4E}\right)^2 \frac{1}{sin^4(\theta/2)}$$

（$d\sigma/d\Omega$：微分散乱断面積，θ：散乱角，Z_1：標的原子の原子番号，Z_2：衝突イオンの価数，E：衝突イオンの運動エネルギー）

を見ればすぐわかる．

散乱角依存性についても，ラザフォードの式を見ただけではわかりにくいが，直感的には，散乱角が小さくなるほどイオンと標的原子の距離が離れ，散乱断面積は相互作用距離の 2 乗に比例することから，散乱角が小さくなると散乱断面積は大きくなるといえる．2 MeV のヘリウムイオンを金原子に照射した場合の散乱断面積の散乱角依存性を参考として右図に示す．



また，イオンに運動エネルギー E は速度の 2 乗に比例するので，散乱断面積は衝突イオンの速度の 4 乗に反比例することになる．

問５９　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

イオン散乱分析の基本概念には，散乱前後のイオンの運動エネルギーの比（　a　），単位立体角に散乱されるイオンの割合（　b　），イオンが固体中を移動する間に失うエネルギー（　c　），エネルギー損失の統計変動（　d　），結晶軸に平行に入射したイオンが微小角散乱を繰り返す（　e　）などがある．

1. (a) ｶｲﾈﾏﾃｨｯｸ因子，(b) 微分散乱断面積，(c) 阻止能，(d) ｴﾈﾙｷﾞｰｽﾄﾗｸﾞﾘﾝｸﾞ，(e) チャネリング
2. (a) 強度因子，(b) 散乱強度，(c) 散乱能，(d) 散乱確率，(e) トンネリング
3. (a) ｶｲﾈﾏﾃｨｯｸ因子，(b) 散乱強度，(c) 散乱能，(d) ｴﾈﾙｷﾞｰｽﾄﾗｸﾞﾘﾝｸﾞ，(e) チャネリング
4. (a) 強度因子，(b) 微分散乱断面積，(c) 阻止能，(d) 散乱確率，(e) トンネリング
5. (a) ｶｲﾈﾏﾃｨｯｸ因子，(b) 散乱強度，(c) 阻止能，(d) ｴﾈﾙｷﾞｰｽﾄﾗｸﾞﾘﾝｸﾞ，(e) チャネリング

解説：（基礎５９）　　解答 1　（分析法各論６５）

それぞれ，弾性散乱因子，微分散乱断面積，阻止能，エネルギーストラグリング，およびチャネリングの定義を簡略化して述べたものである．正確な定義は本文や参考書を参照していただきたい．

標的原子（核）が固定されている場合，衝突イオンのエネルギーは衝突後も変わらない．しかし，標的原子がイオンの衝突によって反跳を受けて運動エネルギーを持つと，その分だけ衝突イオンのエネルギーは減少する．つまり，イオンの衝突前後の運動エネルギーの比 K（カイネマティク因子）は１より小さくなる．問５８の解説の上図から想像できるように，直衝突（180°後方散乱）の場合，標的原子は最も大きな反跳をうけるので，衝突後のイオンのエネルギーは最も減少して K が小さな値となるが，衝突径数が大きくて散乱角が小さい場合には，イオンはエネルギーをあまり失わない．従って K は１に近い値を持つ．また，標的原子の質量が大きいほど K は１に近づく．

問６０　次の手法のうち，試料中における X 線の回折現象を用いた分析手法はどれか．適切な語句だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) X 線吸収分光法，　(b) X 線光電子分光法，　(c) X 線回折法，
(d) 蛍光 X 線法，　(e) 電子線マイクロアナライザー

1. (c),　2. (b) (c),　3. (c) (e),　4. (a) (b) (c),　5. (b) (c) (d)

解説：（基礎６０）　解答 1　（分析法各論７７）

●X 線回折法：基礎６９の解説を参照．試料に X 線を照射し，結晶構造の周期性によって散乱・回折された X 線の強度の散乱角度依存性を測定して原子配列を解析する．

●蛍光 X 線法：試料に X 線を照射し，それによって励起された X 線（蛍光 X 線）を検出して組成などを分析する．おもに X 線の発生と吸収現象に関係する．

●電子線マイクロアナライザー：細く絞った電子線を試料に照射し，それによって励起された X 線を測定することによって，照射箇所での組成や化学状態を分析する．電子線を走査して，組成の分布なども観測できる．

●X 線光電子分光法：基礎６９の解説を参照．X 線の発生と吸収現象に関連する．

●X 線吸収分光法では，物質による X 線の吸収率のエネルギー依存性を測定して，吸収原子の価数や化学状態，その原子近傍の構造や電子状態などの情報を得る．おもに X 線の吸収現象に関連するが，吸収によって生じる光電子の干渉効果によって X 線吸収微細構造のスペクトルが得られる．

問６１　次の手法のうち，電子の回折現象を用いる分析手法はどれか．適切な語句だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 走査電子顕微鏡（SEM），　(b) 透過電子顕微鏡（TEM），
(c) 電子エネルギー損失分光法，　(d) He 原子線回折法，

(e) 低速電子回折法（LEED），　　(f) 電子線マイクロアナライザー，
(g) 反射高速電子回折法（RHEED）

1. (a) (b) (e) (g)，　2. (a) (d) (e) (g)，　3. (c) (e) (f) (g)，　4. (b) (e) (g)，　5. (c) (e) (g)

解説：（基礎６１）　　解答 4　　（分析法各論８）

●電子線マイクロアナライザーは，電子照射による原子の内殻電子励起後に発生する特性 X 線のエネルギー（または波長）や強度を観測する．特性 X 線の波長より含まれている原子の種類が，強度から存在量がわかる．

●電子エネルギー損失分光法では，単色化した電子線を試料に照射し，反射・透過した電子線のエネルギーを測定する．電子線照射によってプラズモンやフォノンを励起するので，その分だけエネルギーを損失するため，その分散関係などを調べられる．

●LEED と RHEED は，ともに，電子線を試料に照射して，結晶構造の周期性によって散乱・回折された電子線の強度の散乱角度依存性を測定して原子配列を解析する．

●TEM においても試料を透過・回折した電子線による回折パターンの観察を行う．また，実像にも電子回折に起因するコントラストが現れる．

●SEM では回折現象はほとんど効かない．

問６２　⇒　欠番（削除）

問６３　次の測定法のうち，かならずしも真空を必要としないものはどれか．適切な語句だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 赤外分光法（IR），　　(b) X 線光電子分光法（XPS），
(c) 電子エネルギー損失分光法（EELS），　(d) 低速電子回折法（LEED），
(e) イオン散乱分光法（ISS），　　(f) 走査トンネル顕微鏡（STM）

1. (a) (b) (c)，　2. (a) (e) (f)，　3. (a) (f)，　4. (c) (e) (f)，　5. (e) (f) (d)

解説：（基礎６３）　　解答 3　　（技術 1　基礎 117）

基礎１１７の解説を参照．

●赤外分光法（IR）：プローブ/信号とも電磁波を用いる．電磁波は空気中で扱うことができるので真空は必要ない．ただし空気中の気体成分（水蒸気など）による吸収が測定に影響を与えることがある．

●X 線光電子分光法（XPS）：物質に X 線を照射して放出される光電子のエネルギーと強度を測定する．XPS で対象となる光電子の非弾性散乱平均自由行程は空気中まして液中では極端に短く電子エネルギーの測定は困難となる．従って真空を必要とする．

●電子エネルギー損失分光法（EELS）：入力（プローブ）および出力（信号）とも電子であり，試料に入射/散乱された電子の運動エネルギー損失を測定するため，その平均自由行程は測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．このような条件は真空中で達成される．

●低速電子回折法（LEED）：入力（プローブ）および出力（信号）とも数 100eV 以下の低エネルギー電子であり，大気中での平均自由行程は極めて短い．従って，真空を必要とする．

●イオン散乱分光法（ISS）：入力（プローブ）および出力（信号）ともイオンであり，試料に入射/散乱されたイオンの方向と運動エネルギーを測定する．ISS で用いるエネルギー領域のイオンのその平均自由行程は大気中では極めて短い．従って，真空を必要とする．

●走査トンネル顕微鏡（STM）：導電性の探針と試料を数 nm 程度まで近づけ，その間に流れるトンネル電流を測定する．目的により雰囲気は真空である必要はなく，液体中でも測定が行われる．

問６４　次の測定法のうち構成原子の質量を評価することにより試料の元素分析を行うものはどれか．適切な手法だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 二次イオン質量分析法（SIMS），　(b) イオン散乱分光法（ISS），
(c) 三次元アトムプローブ（3DAP），　(d) X 線吸収分光法，　(e) 蛍光 X 線法，
(f) X 線光電子分光法（XPS），　(g) 電子線マイクロアナリシス，
(h) オージェ電子分光法（AES），　(i) 電子エネルギー損失分光法（EELS）

1. (a) (b) (c),　2. (f) (h) (i),　3. (a) (b),　4. (d) (e),　5. (e) (g)

解説：（基礎６４）　解答 1　（基礎６５類似）

●X 線吸収分光法：X 線を照射して試料を透過する X 線を観測するか，X 線吸収の結果として試料から放出される電子を観測し，試料のエネルギー準位を測定する．

●蛍光 X 線法：照射された X 線が吸収されて原子の内殻電子の励起の後に発生する特性 X 線のエネルギー（または波長）や強度を観測する．特性 X 線の波長より含まれている原子の種類と存在量がわかる．

●電子線マイクロアナライザー：電子照射による原子の内殻電子励起後に発生する特性 X 線のエネルギー（または波長）や強度を観測する．特性 X 線の波長より含まれている原子の種類が，強度から存在量がわかる．

●X 線光電子分光法（XPS）：特定エネルギーの X 線の吸収により試料から放出される電子の運動エネルギーと強度の測定を行う．

●オージェ電子分光法（AES）：基礎４６の解説を参照のこと．高エネルギーの電子等を試料に照射したとき，試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することにより試料の元素組成などについての情報を得る分析手法である．

●電子エネルギー損失分光法（EELS）：基礎４６の解説を参照のこと．試料に電子を入射したときに試料から再放出される電子の運動エネルギーを測定する分析手法である．入射した電子

は試料内で格子振動，プラズマ振動，電子励起等により非弾性散乱されてエネルギーを失い，再度試料外に放出される．エネルギーの損失量を測定することにより試料についての情報を得ることが出来る．電子顕微鏡と併用して用いられることが多い．

●イオン散乱分光法（ISS）：イオンを試料に照射したとき，試料から反射されてくるイオンの強度を測定する．試料原子と入射イオンの間の二体衝突により入射イオンのエネルギーが失われる．失われるエネルギーは試料原子の質量，入射イオンのエネルギー，散乱角に依存し，二体散乱の相互作用の詳細にはよらない．入射イオンのエネルギーおよび散乱角は前もって分かっているので，エネルギー損失量から試料原子の質量を直接決めることが出来る．

●二次イオン質量分析法（SIMS）：高エネルギーのイオンを試料に入射したとき，スパッタにより試料から放出されてくるイオンの質量を質量分析計により測定する手法．質量分析計としては二重収束型，四重極分析計，飛行時間型質量分析計と目的に応じ様々なものが使われる．

●三次元アトムプローブ（３DAP）：イオンの電界放出を利用している．針状電極に高電圧を加えると先端に高電界が発生する．結晶性の物質では先端表面には原子ステップが存在して，その部分で特に電界が強くなるため原子ステップの原子が電界イオンにより引出される．高電圧をパルスの連続として与えることにより，順次ステップの原子が電界イオン化に放出されてゆき，原子層単位の電界イオン化が達成される．このイオンは電界の方向に飛行するので，イオンの検出方向により針先端の原子の配列が，また飛行時間型質量分析によりイオンの種類を特定することができる．現在ではパルスレーザーと組合せた電界イオン化も一般化している．破壊分析ではあるが，測定後収集したデータを再構成することにより，針状の試料内部の三次元的な元素分布を決めることができる．

問６５　次の測定法のうち構成原子の内殻電子軌道のエネルギーを測定することにより試料の元素分析を行うものはどれか．適切な語句だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) イオン散乱分光法（ISS），(b) 二次イオン質量分析法（SIMS），
(c) X 線吸収分光法，(d) 蛍光 X 線法，
(e) X 線光電子分光法（XPS），(f) 電子線マイクロアナライザー，
(g) オージェ電子分光法（AES），(h) 電子エネルギー損失分光法（EELS），
(i) 三次元アトムプローブ（3DAP）

1. (a)(b) (c) (g) (h) (i)，　2. (c) (d) (e) (f) (g) (h)，　3. (c) (d) (e) (f)，
4. (e) (f) (g) (h)，　5. (a) (b) (i)

解説：（基礎６５）　解答 2　（基礎６４類似）

基礎６４の解説を参照．

●X 線吸収分光法：X 線を照射して試料を透過する X 線を観測するか，X 線吸収の結果として試料から放出される電子を観測し，試料のエネルギー準位を測定する．吸収される X 線のエネ

ルギーは試料中の原子の電子軌道エネルギーに依存するので，元素分析を行うことができる．

●蛍光 X 線法：照射された X 線が吸収されて原子の内殻電子の励起の後に発生する特性 X 線のエネルギー（または波長）や強度を観測する．特性 X 線のエネルギーは原子の電子軌道エネルギーに依存するので，特性 X 線の波長より含まれている原子の種類と存在量がわかる．

●電子線マイクロアナライザー：電子照射による原子の内殻電子励起後に発生する特性 X 線のエネルギー（または波長）や強度を観測する．特性 X 線のエネルギーは原子の電子軌道エネルギーに依存するので，特性 X 線の波長より含まれている原子の種類が，強度から存在量がわかる．

●X 線光電子分光法（XPS）：特定エネルギーの X 線の吸収により試料から放出される X 線光電子の運動エネルギーと強度の測定を行う．放出される光電子のエネルギーは当該電子の初期状態の束縛エネルギーに依存するので，元素分析を行うことができる．

●オージェ電子分光法（AES）：基礎４６の解説を参照のこと．高エネルギーの電子等を試料に照射したとき，試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することにより試料の元素組成などについての情報を得る分析手法である．

●電子エネルギー損失分光法（EELS）：基礎４６の解説を参照のこと．試料に電子を入射したときに試料から再放出される電子の運動エネルギーを測定する分析手法である．入射した電子は試料内で格子振動，プラズマ振動，電子励起等により非弾性散乱されてエネルギーを失い，再度試料外に放出される．エネルギーの損失量を測定することにより試料についての情報を得ることが出来る．電子顕微鏡と併用して用いられることが多い．

●イオン散乱分光法（ISS）：イオンを試料に照射したとき，試料から反射されてくるイオンの強度を測定する．試料原子と入射イオンの間の二体衝突により入射イオンのエネルギーが失われる．失われるエネルギーは試料原子の質量，入射イオンのエネルギー，散乱角に依存し，二体散乱の相互作用の詳細にはよらない．入射イオンのエネルギーおよび散乱角は前もって分かっているので，エネルギー損失量から試料原子の質量を直接決めることが出来る．従って電子軌道のエネルギーを測定するものではない．

●二次イオン質量分析法（SIMS）：高エネルギーのイオンを試料に入射したとき，スパッタにより試料から放出されてくるイオンの質量を質量分析計により測定する手法．従って電子軌道のエネルギーを測定するものではない．

●三次元アトムプローブ（3DAP）：イオンの電界放出を利用している．針状電極に高電圧を加えると先端に高電界が発生する．結晶性の物質では先端表面には原子ステップが存在して，その部分で特に電界が強くなるため原子ステップの原子が電界イオンにより引出される．高電圧をパルスの連続として与えることにより，順次ステップの原子が電界イオン化に放出されてゆき，原子層単位の電界イオン化が達成される．このイオンは電界の方向に飛行するので，イオンの検出方向により針先端の原子の配列が，また飛行時間型質量分析によりイオンの種類を特定することができる．従って電子軌道のエネルギーを測定するものではない．

問６６　次の測定法のうち表面から深さ数 nm 以下の元素分析を行えるものはどれか．適切な

語句だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい.

(a) 走査トンネル顕微鏡（STM），　(b) 走査電子顕微鏡（SEM），
(c) 真空紫外光電子分光法（UPS），　(d) X 線光電子分光法（XPS），
(e) オージェ電子分光法（AES），　(f) X 線吸収分光法（XAS），
(g) 赤外分光法（IR），　(h) イオン散乱分光法（ISS），
(i) 低速電子回折法（LEED）

1. (a) (d) (e),　2. (d) (e) (h),　3. (c) (d) (f) (g),　4. (d) (e) (f) (h),　5. (b) (c) (d) (e) (i)

解説：（基礎６６）　解答 2

基礎６４，基礎６７の解説を参照

●赤外分光法：赤外領域の電磁波により分子振動や格子振動を励起することで赤外光が吸収される．これにより九週差された赤外光の波数（エネルギー）より化学結合の強度・対称性などの特性に関する情報を得ることができるが，元素分析ではない．また赤外光は物質内部に浸透するため表面近傍の信号はわずかである．

●X 線吸収分光法：X 線を照射して試料を透過する X 線を観測するか，X 線吸収の結果として試料から放出される電子を観測し，試料のエネルギー準位を測定する．吸収される X 線のエネルギーは試料中の原子の電子軌道エネルギーに依存するので，元素分析を行うことができるが，X 線は試料を透過しやすく透過 X 線の観測ではバルクの信号が主である．X 線の吸収に伴って放出されるすべての電子を観測する方法でも表面から数 μm 程度である．

●蛍光 X 線法：照射された X 線が吸収されて原子の内殻電子の励起の後に発生する特性 X 線のエネルギー（または波長）や強度を観測する．特性 X 線のエネルギーは原子の電子軌道エネルギーに依存するので，特性 X 線の波長より含まれている原子の種類と存在量がわかる．X 線は物質中に侵入しやすいので表面近傍からの信号はほとんど観測できない．

●X 線光電子分光法（XPS）：特定エネルギーの X 線の吸収により試料から放出される X 線光電子の運動エネルギーと強度の測定を行う．放出される光電子のエネルギーは当該電子の初期状態の束縛エネルギーに依存するので，元素分析を行うことができる．放出される光電子の非弾性平均自由行程は数 nm～数十 nm であるので，表面から深さ数 nm で発生する信号を多く含む．

●真空紫外光電子分光法（UPS）：照射された紫外線の吸収により放出される物質内の価電子・自由電子の運動エネルギー測定することで，物質中の電子の化学ポテンシャルやバンド幅を得ることができる．物質中の原子を特定することはできない．

●オージェ電子分光法（AES）：問題 46 の解説を参照のこと．高エネルギーの電子等を試料に照射したとき，試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することにより試料の元素組成などについての情報を得る分析手法である．放出されるオージェ電子の非弾性平均自由行程は数 nm～数十 nm であるので，表面から深さ数 nm で発生する信号を多く含む．

●低速電子回折法（LEED）:運動エネルギーの小さな（数十 eV）の電子線を物質表面に照射して回折を観測する．運動エネルギーが小さいため物質表面近傍の電気的ポテンシャルの周期

性により電子が回折され，表面の原子配置に関する情報が得られるが，元素を特定することはできない．

●イオン散乱分光法（ISS）：イオンを試料に照射したとき，試料から反射されてくるイオンの強度を測定する．試料原子と入射イオンの間の二体衝突により入射イオンのエネルギーが失われる．失われるエネルギーは試料原子の質量，入射イオンのエネルギー，散乱角に依存し，二体散乱の相互作用の詳細にはよらない．入射イオンのエネルギーおよび散乱角は前もって分かっているので，エネルギー損失量から試料原子の質量を直接決めることが出来る．イオンの非弾性散乱平均自由行程は非常に小さいので，イオン散乱は表面数原子層で生じる．

●走査トンネル顕微鏡（STM）：導電性の探針と試料を数 nm 程度まで近づけ，その間に流れるトンネル電流を測定する．目的により雰囲気は真空である必要はなく，液体中でも測定が行われる．信号は最表面原子層の電子分布を反映するが，元素を特定することはできない．

●走査電子顕微鏡（SEM）：SEM に付属する EDX は、電子線照射により発生する特性 X 線を検出し、エネルギーで分光することによって、元素分析や組成分析を行う手法だが，深さ方向には数 nm～数百 nm～数μm（元素・加速電圧による）分析領域となる．一般的に，X 線の脱出深さは，数 nm よりも大きい．

問６７　次の測定法のうち分子の化学結合に関するエネルギー情報を得ることのできる手法はどれか．適切な語句だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 赤外分光法，　(b) ラマン分光法，　(c) X 線回折法，
(d) 低速電子回折法（LEED），(e) He 原子回折法，　(f) 光電子分光法（PES），
(g) ラザフォード後方散乱法（RBS），(h) ダイナミック二次イオン質量分析法（D-SIMS）

1. (a) (b) (f)，2. (c) (d) (e)，3. (f) (g) (h)，
4. (a) (b) (f) (g) (h)，5. (a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h)

解説：（基礎６７）　解答 1

●赤外分光法：赤外領域の電磁波により原子振動や格子振動を励起することにより化学結合の強度・対称性などの特性に関する情報を得ることができる．

●ラマン分光法：分子内振動や格子振動の励起および吸収により照射電磁波の振動数の変化を観測する．観測される周波数シフトより分子振動や格子振動の振動数が得られ，化学結合の強度・対称性に関する情報を得ることができる．

●X 線回折法：主として結晶の原子配置や電子分布を知ることができるが，化学結合に関する情報を得ることは難しい．

●X 線光電子分光法（XPS）：照射 X 線を吸収して物質の構成原子から放出される核外電子の運動エネルギーを測定することにより，電子の束縛エネルギーを得ることができる．束縛エネルギーは化学結合状態の影響を受ける（化学シフト）ため化学結合に関する情報を得ることができる．

●真空紫外光電子分光法（UPS）：照射された紫外線の吸収により放出される物質内の価電子・自由電子の運動エネルギー測定することで，物質中の電子の化学ポテンシャルやバンド幅を得ることができる．

●低速電子回折法（LEED）：運動エネルギーの小さな（数十 eV）の電子線を物質表面に照射して回折を観測する．運動エネルギーが小さいため物質表面近傍の電気的ポテンシャルの周期性により電子が回折され，表面の原子配置に関する情報が得られる．

●二次イオン質量分析法（SIMS）：検出されるのは物質から放出される（二次）イオンであり，検出に際して質量分析を行うため，原子の結合状態の影響はほとんどない．

●原子間力顕微鏡（AFM）：物質表面と探針間に働く力を検出する．その力は表面の原子・電子の分布に依存するので原子分布・電位分布を観測できる．原子の結合状態の影響はほとんどない．

●He 原子線回折法：平行ビームとした He 原子線を試料に入射し，試料の最外層の分子の二次元配列により，回折されて反射してくる He 原子の強度の角度依存性を調べる手法である．他の手法では困難な，水素を含む最外層の分子の配列状態について知見を得ることができる．原子の結合状態の影響はほとんどない．

問６８　機器分析はプローブによる刺激を試料に与え，これ対する応答を検出・解析することにより試料についての情報を得る手法である．次の表は表面分析で用いられる各種分析法を刺激と応答の観点からまとめたものである．表の空欄 (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

応答 / 刺激	(a)	(b)	イオン
(c)	赤外分光 ラマン分光 X 線回折 蛍光 X 線	光電子分光	
(d)	電子線マイクロアナリシス	オージェ電子分光 電子顕微鏡　電子回折 電子エネルギー損失分光	
(e)			イオン散乱分光法 二次イオン質量分析

1 (a) 電子，(b) 電磁波（光），(c) 電磁波（光），(d) 電子，(e) イオン
2 (a) 電磁波（光），(b) 電子，(c) 電子，(d) イオン，(e) 電磁波（光）
3 (a) 電磁波（光），(b) 電子，(c) イオン，(d) 電磁波（光），(e) 電子
4 (a) 電子，(b) 電磁波（光），(c) 電子，(d) イオン，(e) 電磁波（光）
5 (a) 電磁波（光），(b) 電子，(c) 電磁波（光），(d) 電子，(e) イオン

解説：（基礎６８）　　解答 5

基礎６９の解説を参照.

問６９　表面分析はプローブによる刺激を試料に与え，これ対する応答を検出・解析することにより試料についての情報を得る手法である．次の表は表面分析で用いられる各種分析法を刺激と応答の観点からまとめたものである．表の空欄 (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい.

応答 / 刺激	電磁波（光）	電子	イオン
電磁波（光）	赤外分光 ラマン分光 (　a　)	(　b　)	
電子	(　c　)	オージェ電子分光 (　d　)	
イオン			(　e　)

1. (a) X 線回折，(b) 光電子分光，(c) 電子顕微鏡，(d) 電子線ﾏｲｸﾛｱﾅﾗｲｻﾞｰ，(e) イオン散乱分光
2. (a) 電子線ﾏｲｸﾛｱﾅﾗｲｻﾞｰ，(b) 光電子分光，(c) X 線回折，(d) 電子顕微鏡，(e) イオン散乱分光
3. (a) X 線回折，(b) 電子顕微鏡，(c) 光電子分光，(d) イオン散乱分光，(e) 電子線ﾏｲｸﾛｱﾅﾗｲｻﾞｰ
4. (a) X 線回折，(b) 光電子分光，(c) 電子線ﾏｲｸﾛｱﾅﾗｲｻﾞｰ，(d) 電子顕微鏡，(e) イオン散乱分光
5. (a) 電子線ﾏｲｸﾛｱﾅﾗｲｻﾞｰ，(b) 電子顕微鏡，(c) 光電子分光，(d) X 線回折，(e) イオン散乱分光

解説：（基礎６９）　　解答 4

●X 線回折：試料に X 線を照射し，結晶構造の周期性によって散乱・回折された X 線の強度の散乱角度依存性を測定して原子配列を解析する.

●光電子分光：X 線または紫外線を試料に照射して，光電効果によって飛び出した電子のエネルギー（と運動量）を測定することによって，物質内部または表面での電子状態や化学状態，組成を測定する.

●電子線マイクロアナライザー：細く絞った電子線を試料に照射し，それによって励起された X 線を測定することによって，照射箇所での組成や化学状態を分析する．電子線を走査して，組成の分布なども観測できる.

●電子顕微鏡：試料に電子線を照射し，透過・散乱・回折された電子線を使ってレンズによって拡大像を結像する（透過電子顕微鏡）．または，細く絞った電子線を試料に照射して，その箇所から放出された２次電子を検出し，照射電子線の走査に同期させて２次電子強度をマッピングして画像を描くことで試料表面の拡大像を得る（走査電子顕微鏡）.

●イオン散乱分光：イオンビームを試料に照射し，散乱されたイオンのエネルギーを測定する

ことによって組成やその分布を測定できる．また，散乱されたイオンの散乱角依存性を測定することによって原子配列構造を解析することもできる．

問７０　X 線，電子，イオンなどの強度を測定する場合，しばしば検出器への X 線光子あるいは粒子の入射によって検出器に発生する電流パルスを数えることが行われる．X 線光子または粒子の入射がランダムであれば時間 Δt 当りの入射粒子数はポワソン分布で表される．ポワソン分布について適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 時間 Δt 当りの入射粒子数が多くなるとポワソン分布はガウス分布で近似できる．

(b) ポワソン分布に従う計数値が 1 回測定された場合，その標準偏差の最も確からしい推定値は計数値の 1/2 乗である．

(c) 時間 Δt 当りの入射粒子数を多数回測定したとき，それらの測定値の平均は最も確からしい入射粒子数の推定になっている．

(d) 計数値を n 回測定して得られた平均値 m の信頼区間は $m \pm \sqrt{m}$ である．

1. (a) (d),　2. (a) (b) (c),　3. (a) (b) (d),　4. (a) (c) (d),　5. (b) (c) (d)

解説：（基礎７０）　　解答 2

ポワソン分布：単位時間当り N 個の割合でランダムに入射する粒子を有限の時間 Δt の間観測して n 個の粒子の入射を観測する確率は，ポワソン分布 $P(n)=\exp(-N\Delta t)(N\Delta t)^n/n!$ で表される．

ポワソン分布の期待値と分散：ポワソン分布の期待値と分散は次式となる．

期待値　$\langle n\rangle=\Sigma nP(n)= \exp(-N\Delta t)\Sigma n(N\Delta t)^n/n! = N\Delta t$

分散 $\sigma^2=\langle(n-N\Delta t)^2\rangle=\Sigma(n-N\Delta t)^2 P(n)= \exp(-N\Delta t)\Sigma(n-N\Delta t)^2 (N\Delta t)^n/n!$

$= \exp(-N\Delta t)\Sigma[n^2 (N\Delta t)^n/n!]- (N\Delta t)^2=\langle n^2\rangle- (N\Delta t)^2= N\Delta t$

それゆえポワソン分布の標準偏差は　$\sigma=(N\Delta t)^{1/2}$　である．

ガウス分布による近似：ポワソン分布は期待値 NΔt が大きい（>>1）場合，分散 $\sigma^2=N\Delta t$ のガウス分布で近似できることが知られている．期待値の前後 2σ の範囲の測定値が得られる確率は約 95%である．

1 回測定の最尤推定標準偏差：ポワソン分布に従う計数値が 1 回測定されたとき，得られる計数値が期待値の前後の標準偏差に相当する範囲の値が得られる確率は約 67%であり，言い換えると得られた計数値 n の前後√n の範囲にポワソン分布の期待値が存在する確率は約 67%である．それゆえ計数値が 1 回測定されたとき，その値 n で期待値を代表させると，標準偏差の推定値は計数値の 1/2 乗つまり√n である．

n 回測定の平均と最尤推定値：n 回の測定が行われた場合の最尤推定値を考える．n 個の測定値との差の二乗和 $S=\Sigma_{i=1}^n(x_i-x)^2$ を最小にする x を最尤推定値とする．このとき $x=(1/n)\Sigma x_i$ であり，これは n 回の測定値の平均として知られているものである．この平均値の信頼範囲，つまり平均値 x と分布の期待値 $E[x]=\langle x\rangle$の差の二乗の期待値（$E[(x-\langle x\rangle)^2]$）は以下のようにな

る．

$$E[(x-\langle x\rangle)^2]=\Sigma_i (x-\langle x\rangle)^2P(x_i)=\Sigma_i ((1/n)\Sigma x_j-\langle x\rangle)^2P(x_i)$$
$$=\Sigma_i ((1/n)^2\Sigma_k (x_k-\langle x\rangle)\Sigma_j (x_j-\langle x\rangle)P(x_i))=n(1/n)^2\Sigma_i (x_i-\langle x\rangle)^2P(x_i)$$
$$=(n/n^2)\Sigma_i (x_i-\langle x\rangle)^2P(x_i))=(n/n^2)\sigma^2=(1/n)\sigma^2$$

それゆえ n 回測定の平均値の信頼区間は，ポワソン分布の標準偏差を σ として±σ/√n となる．

問７１　X 線，電子，イオンなどの強度を測定する場合，しばしば検出器への X 線光子あるいは粒子の入射によって発生する電流パルスを数えることが行われる．X 線光子または粒子の入射がランダムであれば時間 Δt 当りの入射粒子数（計数値）はポワソン分布で表される．信号とバックグラウンドを含めた測定値が 75 counts，バックグラウンドだけの測定値が 50 counts であるとき次のうち正しい記述はどれか．適切な記述の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 信号とその信頼区間は 25±9 である．
(b) 信号とその信頼区間は 25±11 である．
(c) 信号とその信頼区間は 25±7 である．
(d) 信号は 99%以上の確率で存在するとしてよい．
(e) 信号は 95%の確率で存在するとしてよい．

1. (a) (e)，2. (b) (d)，　3. (b) (e)，　4. (c) (d)，　5. (c) (e)

解説：（基礎７１）　　解答 3

基礎７０の解説を参照．

ポワソン分布に従う計数値の場合，信号部分は信号とバックグランドを含めた測定値 X=75 count とバックグランド測定値 Y=50 count の差 Z=25 count である．それぞれの測定値は統計的な揺らぎを含む．

計数値の統計的揺らぎの標準偏差はそれぞれ$\Delta X=(75)^{1/2}$，$\Delta Y=(50)^{1/2}$ であり，独立な計数値 X と Y の差 Z の揺らぎの標準偏差は $\Delta Z=(\Delta X^2+\Delta Y^2)^{1/2}$ と表される．この場合 $\Delta Z=(75+50)^{1/2}=(125)^{1/2}=11$ となる．つまり信号とその信頼区間は 25±11 である．この信号の存在が有意であることを判断する．　Z＞ΔZ なら 67%の確率で信号が有意に存在すると判断される．さらに Z＞2ΔZ なら 95%の確率で，Z＞3ΔZ なら 99%の確率で有意である．この問題の場合，3ΔZ＞Z＞2ΔZ であるため，信号は 95%の確率で存在していると判断してよい．

問７２　X と Y をランダムに変化する物理量とし，それらの標準偏差をそれぞれ ΔX，ΔY であるとする．物理量 Z が X と Y の和（$Z=X+Y$）で表されるとき物理量 Z の標準偏差 ΔZ として適切な表現はどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. $\Delta Z=\Delta X-\Delta Y$，　2. $\Delta Z=(\Delta X+\Delta Y)^{1/2}$，　3. $\Delta Z=(\Delta X^2+\Delta Y^2)^{1/2}$，　4. $\Delta Z=\Delta X^2+\Delta Y^2$，

5. $\Delta Z = \Delta X + \Delta Y$

解説：（基礎７２）　　解答 3

ランダムかつ独立に（相関なく）変化する物理量 X と Y の関数として物理量が $Z = f(X,Y)$ とあらわされるとき，変数 X および Y の標準偏差を ΔX，ΔY とすると Z の標準偏差は

$$\Delta Z = [(\partial f/\partial X)^2 \Delta X^2 + (\partial f/\partial Y)^2 \Delta Y^2]^{1/2}$$

と表される．

$Z = X + Y$ の場合，$\partial f/\partial X = 1$，$\partial f/\partial Y = 1$ であるので，物理量 Z の標準偏差は $\Delta Z = (\Delta X^2 + \Delta Y^2)^{1/2}$ である．

問７３　X と Y をランダムに変化する物理量とし，それらの標準偏差をそれぞれ ΔX，ΔY であるとする．物理量 Z が X と Y の差（$Z = X - Y$）で表されるとき物理量 Z の標準偏差 ΔZ として適切な表現はどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. $\Delta Z = \Delta X - \Delta Y$,　　2. $\Delta Z = \Delta X + \Delta Y$,　　3. $\Delta Z = \Delta X^2 + \Delta Y^2$,
4. $\Delta Z = (\Delta X + \Delta Y)^{1/2}$,　　5. $\Delta Z = (\Delta X^2 + \Delta Y^2)^{1/2}$

解説：（基礎７３）　　解答 5

基礎７２の解説を参照．

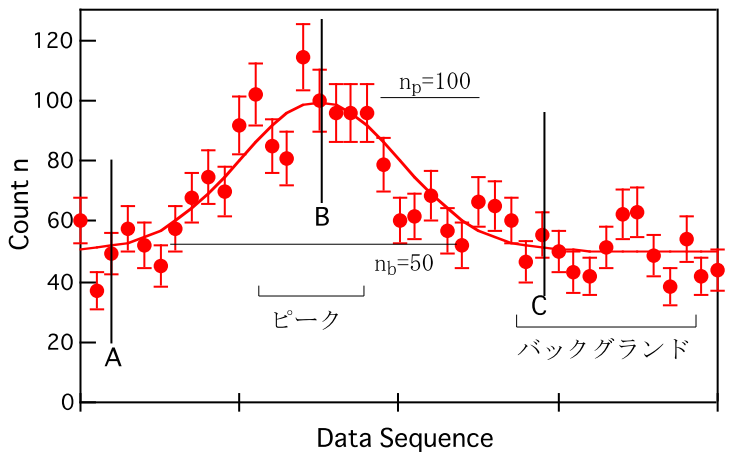
$Z = X - Y$ の場合，$\partial f/\partial X = 1$，$\partial f/\partial Y = -1$ であるので，物理量 Z の標準偏差は $\Delta Z = (\Delta X^2 + \Delta Y^2)^{1/2}$　である．

問７４　図のように各点 1 秒の測定時間のデータが 40 点ある．ピークの高さを測定するため A, B, C 点で各 10 秒の測定時間で測定を行い，以下の計数値を得た．

A　490　　B　1000　　C　510

標準偏差と推定された信号のピーク値との比は何％となるか．最も適切な比を1～5の番号で答えなさい．

1. 約13％，　2. 約11％，　3. 約9％，　4. 約7％，　5. 約5％



解説：（基礎７４）　　解答 4

測定点B はバックグランドの測定点 A およびC のほぼ中点であるので，測定点B におけるバックグランドの推定値$N_B(B)$は両者の平均であり，その標準偏差$\Delta N_B(B)$はそれぞれの統計誤差の二乗和の平方根であるので以下のようになる．

$$N_B(B) \pm \Delta N_B(B) = (490+510)/2 \pm \sqrt{490+510}/2 = 500 \pm 16$$

また測定点B における信号成分の推定値は，ピーク値からバックグランド値を差し引いた値となり，その標準偏差はピーク値とバックグランド値のそれぞれの統計誤差の二乗和の平方根であるので，以下のようになる．

$$N_S(B) \pm \mathrm{D}N_S(B) = \left(N(B) - N_B(B)\right) \pm \sqrt{\mathrm{D}N(B)^2 + \mathrm{D}N_B(B)^2}$$
$$= 500 \pm \sqrt{100^2 + (490+510)/4} = 500 \pm 35$$

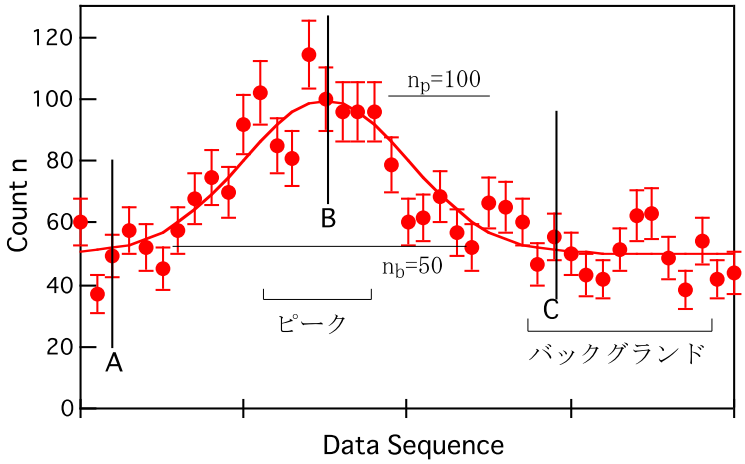
以上により測定点 B で推定されたピーク値と標準偏差の比は，約 7% である．この比を 1% 以下にするためには，測定時間を長くして大きな計数値を得る必要がある．計数値は時間に比例して増加するが，その標準偏差は時間の 1/2 乗に比例して増加する．それゆえ標準偏差をピーク値の 1% 以下にするには，A, B, C における測定時間の約 50 倍の時間，つまり各測定点の測定時間として約 500 秒が必要となる．（基礎７５）

問７５　図のように各点 1 秒の測定時間のデータが 40 点ある．ピークの高さを測定するために A, B, C 点で各 10 秒の測定時間で測定を行い，以下の計数値を得た．

A　490　　B　1000　　C　510

標準偏差が 1%程度となるようにするには，A, B, C 各点での測定時間をどの程度にすればよいか．適切な時間を 1～5 の番号で答えなさい．

1．1200 秒，　2．800 秒，　3．500 秒，　4．250 秒，　5．90 秒



解説：（基礎７５）　　解答 3

基礎７４の解説を参照.

基礎７４より，測定点 B で推定されたピーク値と標準偏差の比は，約 7% である．この比を 1% 以下にするためには，測定時間を長くして大きな計数値を得る必要がある．計数値は時間に比例して増加するが，その標準偏差は時間の 1/2 乗に比例して増加する．それゆえ標準偏差をピーク値の 1% 以下にするには，A, B, C における測定時間の約 50 倍の時間，つまり各測定点の測定時間として約 500 秒が必要となる．

装置が長時間安定であれば問題はないが，長時間安定に保つことは難しく，装置にドリフトが存在することが多い．このような場合には 1 点の測定時間を短く切り上げて一連の測定を行い，繰り返し積算するとよい．これにより各点における測定値に対して装置のドリフトの影響を小さくすることができる．

問７６　次の文章中の (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

電子回折は電子の（　a　）を利用し，結晶の（　b　）情報を取得するものである．電子の波長はド・ブロイの関係式 λ ＝（　c　）から求めることができ，電位差 V (V)で加速される電子の波長は $\lambda \fallingdotseq$（　d　）Å で計算される．ただし，電子の加速電圧 V が数 10 kV 以上になると，厳密には特殊相対論補正が必要となり，上式で得られる波長よりも（　e　）くなる．

1. (a) 波動性,　(b) 構造,　(c) h/p,　(d) $\sqrt{150.4/V}$,　(e) 短
2. (a) 粒子性,　(b) 組成,　(c) p/h,　(d) $\sqrt{150.4/V}$,　(e) 短
3. (a) 波動性,　(b) 組成,　(c) h/p,　(d) $\sqrt{150.4/V}$　(e) 短
4. (a) 粒子性,　(b) 構造,　(c) h/p,　(d) $\sqrt{V/150.4}$,　(e) 長
5. (a) 波動性,　(b) 構造,　(c) p/h,　(d) $\sqrt{V/150.4}$,　(e) 長

解説：（基礎７６）　　解答 1

基礎２の解説を参照.

ド・ブロイの式$p = h/\lambda$，および波数と波長との関係$k = 2\pi/\lambda$から$p = hk/2\pi$と書け，これをベクトルで書くと$\vec{p}=h\vec{k}/2\pi$となる．一方，エネルギーEと運動量pとの関係は$E = p^2/2m$であり，また加速電圧Vのときには$E = eV$（eは素電荷）と書けるので，

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2mE}\right)^{1/2} = \left(\frac{h^2}{2meV}\right)^{1/2}$$

プランク定数，電子の質量，素電荷の値を代入すると$\lambda = (150.4/V)^{1/2}$ [Å]となる．よって$E = 150\text{eV}$ のときに$\lambda = 1$ Å，$E = 15$ keV で$\lambda = 0.1$ Å となる．数値はともかく，波長がエネルギーの平方根に反比例することが重要.

●相対論的補正：電子の運動エネルギーが大きくなると相対論的補正が必要となることがあり，波長は短くなる．（補正係数は$[1+(eV/2mc^2)]^{-1/2}$）

問７７　次の文章中の (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい.

電子線を用いた場合，物質の屈折率は１より（　a　）ので，電子線は真空中よりも（　b　）角度で試料内部に入射する．電子が物質内部に入射すると，僅かではあるが物質内の平均内部ポテンシャル分だけ電子の運動エネルギーは（　c　）し，その結果，電子波の波長は僅かに（　d　）なる．特に，（　e　）入射視射角の反射高速電子回折（RHEED）では屈折効果が顕著に現れる.

1. (a) 小さい，　(b) 浅い，　(c) 減少，　(d) 短く，　(e) 大きい
2. (a) 小さい，　(b) 浅い，　(c) 減少，　(d) 長く，　(e) 大きい
3. (a) 大きい，　(b) 深い，　(c) 増加，　(d) 短く，　(e) 小さい
4. (a) 大きい，　(b) 深い，　(c) 増加，　(d) 長く，　(e) 小さい
5. (a) 大きい，　(b) 浅い，　(c) 増加，　(d) 長く　(e) 小さい

解説：（基礎７７）　　解答 3

結晶中の周期的なポテンシャルをフーリエ展開したとき，この展開の 0 次の項 V_0 を平均内部ポテンシャル（mean inner potential）といい，多くの物質では 10〜20 V 程度となる．つまり，真空中に比べて，物質中では，電子に対するポテンシャルが V_0 だけ低くなっているわけで，そのために，真空中において電圧 V で加速された電子線が物質中に入ると，運動エネルギーは$e(V + V_0)$と増加する．そのエネルギーの増加分は，電子線の運動量の表面垂直成分のみに加わるので，その結果，図１(a)に示すように電子線が屈折する．スネルの法則より，物質の屈折率を n とすると（真空の屈折率は１）

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\varphi'} = n \qquad (1)$$

であり，$\varphi > \varphi'$なので，$n > 1$となる．電子線の運動量は，真空中では$p = \sqrt{2meV}$，物質中では$p' = \sqrt{2me(V + V_0)}$なので，電子線の波長はそれぞれ$\lambda = h/p = h/\sqrt{2meV}$，$\lambda' = h/p' = h/\sqrt{2me(V + V_0)}$.

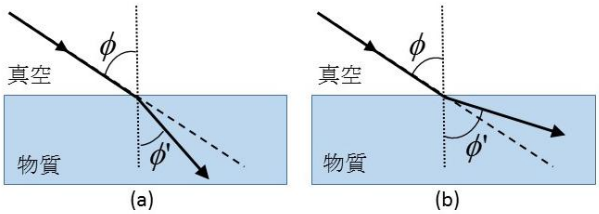


図 1

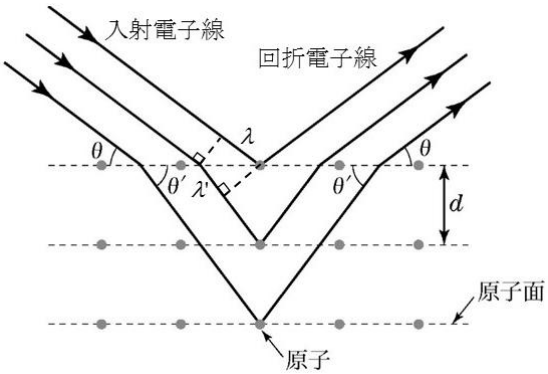


図 2

電子線が結晶によってブラッグ回折する場合，図 2 に示すように，屈折によって実効的な視射角が変わるので，ブラッグ条件は，ℓを整数として，

$$2d \sin\theta' = \ell\lambda' \qquad (2)$$

また，図 2 より $\dfrac{\lambda}{\cos\theta} = \dfrac{\lambda'}{\cos\theta'}$ (3)

であるので，

スネルの法則(1)式は $n = \dfrac{\cos\theta}{\cos\theta'} = \dfrac{\lambda}{\lambda'} = \sqrt{\dfrac{V+V_0}{V}}$ (4)

と書ける．つまり，電子線に対する物質の屈折率は平均内部ポテンシャル V_0 によって 1 より大きくなる．ちなみに，陽電子線に対する V_0 は符号が逆転するので$n < 1$となる

問７８　空間格子として面心立方格子を有する結晶について，以下の表面はどの 2 次元ブラベー格子に属すか．次の文章中の (a)～(e) に入れる語句として適切な組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．ただし表面再構成はないものとする．

(100) 表面は（　a　）に属し，（　b　）対称性を有す．(110) 表面は（　c　）に属し，（　d　）対称性を有す．(111) 表面は（　e　）に属す．

1. (a) 長方格子，　(b) 2 回，　(c) 正方格子，　(d) 4 回，　(e) 六方格子
2. (a) 長方格子，　(b) 2 回，　(c) 正方格子，　(d) 4 回，　(e) 斜方格子
3. (a) 正方格子，　(b) 4 回，　(c) 長方格子，　(d) 2 回，　(e) 斜方格子
4. (a) 正方格子，　(b) 2 回，　(c) 長方格子，　(d) 4 回，　(e) 六方格子
5. (a) 正方格子，　(b) 4 回，　(c) 長方格子，　(d) 2 回，　(e) 六方格子

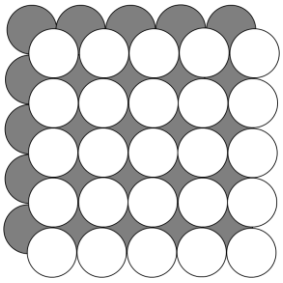
解説：（基礎７８）　　解答 5

基礎２８，２９の図を参照.

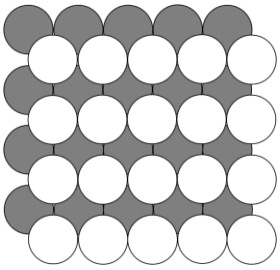
(100) 表面：面心立方格子の格子定数を a とすると，(100)表面の単位格子は縦横 a の正方形の角および中心に格子点が存在する．これは 45°回転してみると縦横 a/√2 の正方形となる．この正方形は 4 回対称軸を持ち，2 次元正方格子となる.

(110) 表面：面心立方格子の格子定数を a とすると，(110)表面の単位格子は縦 a および横√2a の長方形である．この長方形は 2 回対称軸を持ち，2 次元長方格子となる.

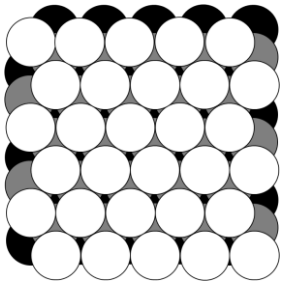
(111) 表面：面心立方格子の格子定数を a とすると，(111)表面の第一層原子の単位格子は互いに 60°で交わる長さ√3a の辺を持つ菱形となる．菱形の頂点の周囲には 6 個の等価な点があり 6 回対称軸を持ち，2 次元六方格子となる.



(100) 表面



(110) 表面



(111) 表面

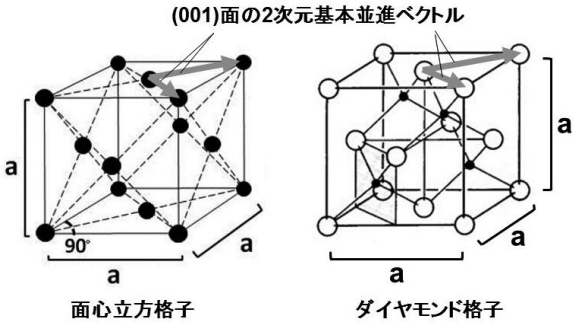
問７９　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい.

格子定数aの面心立方格子(001)表面上の，2 次元単位格子（プリミティブセル）を表す基本並進ベクトルの大きさは（　a　）で，向きは（　b　）となる．清浄な Si(001)表面は室温で 2 重分域（ダブルドメイン）の 2×1 構造が現れるが，この表面の反射電子回折パターンの特徴は（　c　）スポット及びこれに等価なスポットが現れないことであり，2×2 構造のパターンとは異なる．この 2×1 構造において，Si 表面原子は不安定なダングリングボンドの数を減らすべく隣接 Si 原子同士が結合して（　d　）を形成し，（　e　）に列をなす.

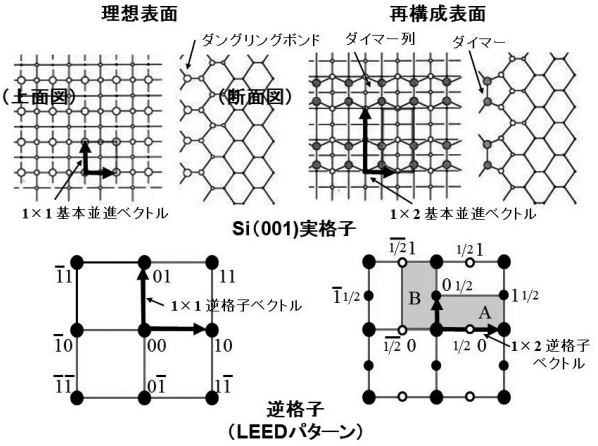
1. (a) $a/\sqrt{3}$,　(b) ⟨110⟩,　(c) 1/2 0,　(d) ダイマー,　(e) ⟨100⟩
2. (a) $a/\sqrt{2}$,　(b) ⟨110⟩,　(c) 1/2 1/2,　(d) ダイマー,　(e) ⟨110⟩
3. (a) $a/\sqrt{2}$,　(b) ⟨110⟩,　(c) 1/2 1/2,　(d) トライマー,　(e) ⟨100⟩
4. (a) $a/\sqrt{3}$,　(b) ⟨100⟩,　(c) 0 1/2,　(d) トライマー,　(e) ⟨110⟩
5. (a) $a/2$,　(b) ⟨100⟩,　(c) 1/2 0,　(d) ダイマー,　(e) ⟨100⟩

解説：（基礎７９）　　解答 2

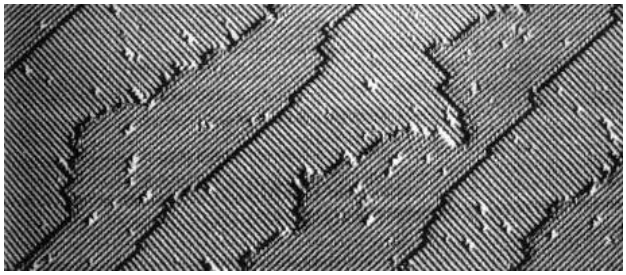
fcc およびダイヤモンド格子の単位格子を右図に示す，その上面が(001)面である．ダイヤモンド格子は，<111>方向に格子定数の 1/4 だけずれた 2 つの fcc 格子（下右図中の○と・）とみなせる．よって，(001)面の 2 次元基本格子ベクトルは図中の矢印であり，その長さは格子定数 a の$1/\sqrt{2}$であり，⟨110⟩結晶方位を向いている．



Si(001)面の理想（切断）面の原子配列は右図の左側図となり，最表面原子はそれぞれ 2 本のダングリングボンドを持って不安定になるので，右側図のように隣接する原子どうしが結合してダイマーを形成する．ダイマーは基本並進ベクトルの方向，つまり⟨110⟩方向に列を作って並ぶ（ダイマー列）．これによって表面構造の周期は 1×2 となり，低速電子回折（LEED）では，図示のように 1/2 次の超格子スポットが現れる．



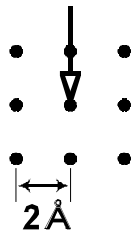
ダイマー列は，下図の STM 像中ではストライプ模様となって観察される．また，隣合うテラス上ではダイマー列の方向が 90°をなしていることがわかる．つまり，1×2 領域と 2×1 領域の 2 重分域構造になっている．そのため，LEED パターンでも 1/2 0 スポットと 0 1/2 スポットの両方（A と B で示した単位格子）が出現する．ただし，1/2 1/2 スポットがでないので，2×2 構造ではないことがわかる．



R. J. Hamers, *et al*., Phys. Rev. B **34** (1986) 5343 より転載

問８０　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

右図のような 2 Åの格子点間隔を有す 2 次元正方格子の結晶表面に加速電圧 15 kV の電子線を矢印の方位に視射角 6°で入射させたときの RHEED パターンを考える．この入射電子の波長は約（　a　）Åである．RHEED パターンの 0 次ラウエ帯上に存在する回折スポットの数は（　b　）個である．ただし，sin 6°＝0.105 とする．この結晶表面が 2×2 超構造に変化した場合，0 次ラウエ帯上の回折スポット



の数は（　c　）個となる．一方，図と同じ結晶表面に加速電圧 150 V の電子線を垂直入射したときの LEED パターンについて考える．この入射電子の波長は約（　d　）Åであり，(1 0)ロッドへの回折スポットの表面垂直方向から測った開き角は（　e　）である．

1. (a) 1.0,　(b) 3,　(c) 5,　(d) 0.1,　(e) 60°
2. (a) 0.2,　(b) 3,　(c) 7,　(d) 0.5,　(e) 60°
3. (a) 0.2,　(b) 5,　(c) 7,　(d) 0.5,　(e) 45°
4. (a) 0.1,　(b) 5,　(c) 9,　(d) 1.0,　(e) 45°
5. (a) 0.1,　(b) 5,　(c) 9,　(d) 1.0,　(e) 30°

解説：（基礎８０）　解答 5　（分析法各論９７）
分析法各論９７の**解説**を参照．

問８１　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

物質の振動モードを検出する手法としては（　a　）や（　b　）が良く用いられる．（　a　）が起きるためには，系の双極子モーメントがそのモードの振動によって変化を受ける必要があり，（　b　）では（　c　）が変化を受ける必要がある．（　d　）対称性がある場合には，これらの手法で観測される振動モードは相補的となり，それぞれで観測されるモードが異なる．より一般的には（　e　）を用いてどの対称性のモードが観測できるかが議論される．

1. (a) 赤外吸収，(b) ラマン散乱，(c) 四重極モーメント，(d) 並進，(e) 電磁気学
2. (a) 赤外吸収，(b) ラマン散乱，(c) 分極率，(d) 回転，(e) 相対論
3. (a) 赤外吸収，(b) ラマン散乱，(c) 分極率，(d) 反転，(e) 群論
4. (a) ラマン散乱，(b) 赤外吸収，(c) 透磁率，(d) 反転，(e) 群論
5. (a) ラマン散乱，(b) 赤外吸収，(c) 四重極モーメント，(d) 反転，(e) 群論

解説：（基礎８１）　解答 3　（分析法各論９８）
正解を挿入した問題文が**解説**となる．
基礎１４の**解説**より一部引用．
赤外分光法はラマン分光法と同様に，原子間結合を直接的に反映した情報を与える特徴をもっており，振動スペクトル法とも呼ばれ，各種材料解析の有効な手段として種々の分野で応用されている．化学結合の振動には，結合が伸び縮みする伸縮振動や結合角が変化する変角振動があり，原子の変位が対称的な振動を対称振動，非対称な振動を非対称振動として吸収帯を帰属する．このほか，結合軸がねじれるひねり振動もある．これらの振動がすべてスペクトル上に現れるのではなく，赤外分光法とラマン分光法とでは選択則が異なる．非全対称振動やイオン結合の振動は赤外分光法で，全対称振動や共有結合性の振動はラマン分光法で強く観測され

る．これは，赤外吸収が生じるのは分子振動に伴う双極子モーメントの変化がある場合であり，ラマン散乱は分子振動に伴って分極率が変化する場合に生じることに由来する．
反転対称性：ある点を中心に x,y,z 座標を-x,-y,-z に変換したとき，その操作の前後で原子配置などが重なる場合に反転対称性があるという．反転対称性がある場合，中心に対して両側の原子が逆方向に振動する対称振動では双極子モーメントは誘起されないが，同方向に振動する非対称振動では双極子モーメントが誘起されて赤外活性となる．

問８２　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

一般に低速電子線は表面敏感なので，表面の振動分光として（　a　）がよく用いられるが，赤外吸収やラマン散乱を用いても配置の工夫をすれば表面敏感な測定が可能となる．例えば，金属ナノ微粒子や薄膜の（　b　）共鳴や，（　c　）検出器などの高感度イメージ検出器を利用することによって，最表面や，単分子レベルのラマン散乱の検出が可能となることが知られている．通常の配置における測定では（　b　）共鳴が光学的に励起できないことから，誘電体の（　d　）を用いた手法や，金属表面の（　e　）を使うことによって（　b　）を励起することが行われる．

1. (a) HREELS，(b) プラズモン，(c) CCD，(d) 全反射，(e) 荒れ
2. (a) XPS，(b) バンド，(c) APD，(d) ブリュスター角，(e) 平坦性
3. (a) UPS，(b) エキシトン，(c) APD，(d) 全反射，(e) 荒れ
4. (a) HREELS，(b) エキシトン，(c) CCD，(d) ブリュスター角，(e) 平坦性
5. (a) UPS，(b) プラズモン，(c) CCD，(d) 屈折，(e) 荒れ

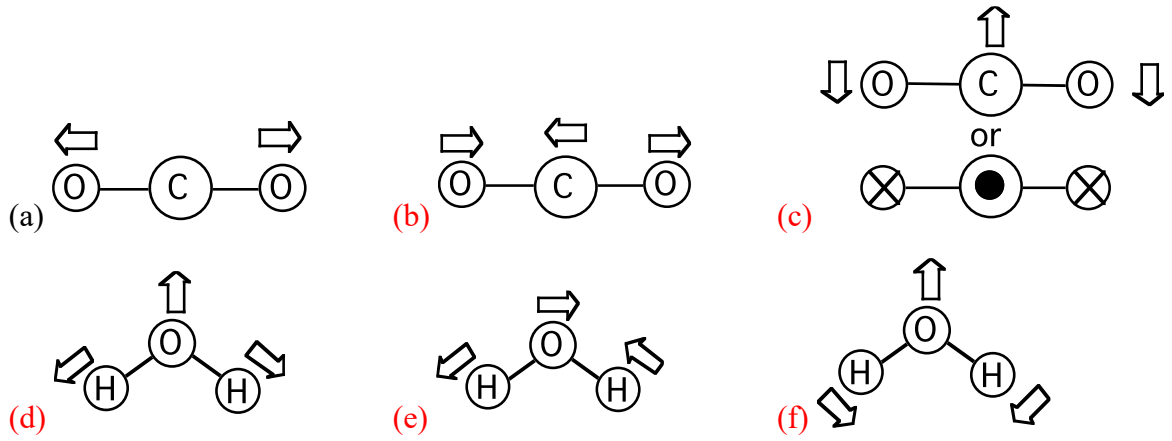
解説：（基礎８２）　解答 1　（技術４６　分析法各論９９）
分析法各論９９の解説を参照．
HREELS：（分析法各論９３の解説の一部を引用）
単色化した低速電子（数～10eV）を試料に照射し，散乱される電子のエネルギー分析を行うと弾性散乱ピークの低エネルギー側に，表面振動過程の励起によってエネルギーを失った電子による損失ピークが観測される．表面振動励起による非弾性散乱過程には，双極子散乱，衝突散乱および共鳴散乱がある．
その特徴は
☆表面吸着種，吸着位置・構造，吸着子間相互作用，反応中間体および反応経路に関する情報が得られる．
☆赤外吸収，ラマン散乱などの他の振動分光学的手法よりも高い表面感度（単分子層の 0.1% 検出可能）を持っている．
☆原則として，すべての振動モードの測定が可能である．
☆双極子散乱，衝突散乱の選択則を用いて，表面吸着種の対称性に関する情報が得られる．

☆入射電子は低速で小電流(＜10^{-9}A)のため，電子照射による表面の損傷は極めて少ない．

プラズモン共鳴　ブリュスター角　APD　の解説は準備中．

CCD：電荷結合素子(Charge Coupled Device)の略．CCD は MOS 構造半導体の一種で，シリコン基板表面の酸化膜上に多数の電極を設け，各電極に隣同士で異なる電圧を与えることによりポテンシャルウェルを作り出し，これを利用して光や電子など放射線によって生じる電荷を保持できるようにしている．

問８３　次の図 (a)～(f) は二酸化炭素，および水分子における振動モードを表したものである．このうち赤外活性モードだけをすべて含む組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．



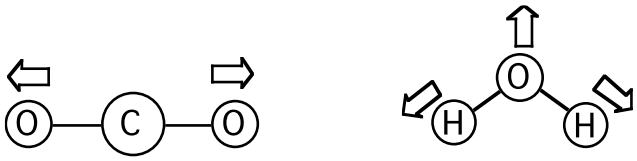
1. (a) (b) (c) (d) (e) (f),　2. (b) (c) (d) (e) (f),　3. (a) (d) (f),　4. (c) (d) (f),　5. (a) (f)

解説：（基礎８３）　解答 2　（分析法各論１０３）

基礎１４および分析法各論１０３の解説を参照．

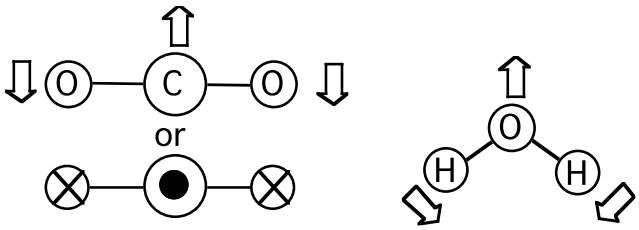
二酸化炭素と水の振動モード：二酸化炭素，水ともに対称伸縮モード，反対称伸縮モードと変角モードがある．その中で赤外活性なモードは，二酸化炭素の反対称伸縮モードと変角モード，および水の対称伸縮モード，反対称伸縮モードと変角モードであり，ラマン活性なモードは，二酸化炭素の対称伸縮モードおよび水の対称伸縮モード，反対称伸縮モードと変角モードである．

対称伸縮モード



反対称伸縮モード

変角モード



問８４　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

一般に X 線の波長領域では物質の屈折率は 1 よりわずかに小さいため，大気中から物質表面へ低い視斜角度で入射された X 線は全反射を起こし，物質中に僅かな深さしか侵入せず，表面を伝播する．この全反射を起こす最大の角度を（　a　）と呼ぶ．入射 X 線に CuKα線を用いた場合，臨界角度は普通（　b　）程度で，X線の波長が（　c　）ほど大きく，また，物質が重元素で構成され，密度が（　d　）ほど，すなわち物質の平均電子密度が（　e　）なるほど大きくなる．

1. (a) 全反射臨界角度，　(b) 5°～10°，　(c) 短い，　(d) 低い，　(e) 高く
2. (a) ブラッグ角度，　(b) 0.2°～0.5°，　(c) 長い，　(d) 低い，　(e) 高く
3. (a) 全反射臨界角度，　(b) 0.2°～0.5°，　(c) 長い，　(d) 高い，　(e) 高く
4. (a) ブラッグ角度，　(b) 0.2°～0.5°，　(c) 短い，　(d) 高い，　(e) 低く
5. (a) 全反射臨界角度，　(b) 5°～10°，　(c) 長い，　(d) 高い，　(e) 低く

解説：（基礎８４）　　解答 3　　（分析法各論１２３）

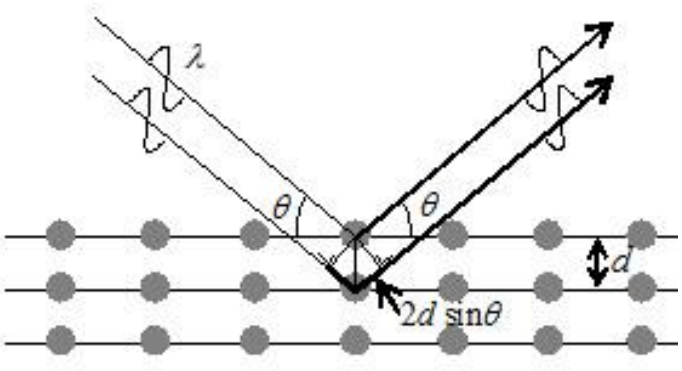
基礎５４の解説を参照．

正解を挿入した問題文が解説となる．

X 線の屈折：X 線は電磁波であるので物質中では真空とは異なる屈折率を持つ．屈折率は $n=1-\delta$ と表され，δは波長 1Å 程度の X 線に対して 10^{-5}～10^{-6} 程度であり，屈折率 n はわずかに 1 より小さい．真空との屈折率差δは質量密度，構成原子の種類，波長などに依存する．（技術 82）屈折率が 1 より小さい場合は，物質への X 線の入射角度によっては全反射が生じる．全反射が生じる臨界入射角度は $\theta c=(2\delta)^{1/2}$ であり，通常 0.2～0.5° となっている．臨界入射角度では入射した X 線は試料表面に沿って伝搬するため，表面近傍における回折を行うことが出来る．また X 線を細く絞り，入射角度を臨界角から少し大きくすると，X 線が試料に侵入する深さを数 nm 程度にでき，薄膜試料の下地や基板からの信号を減少させることが出来る．また入射角度を変えることで深さ方向分析が可能である．（面内回折法，In-Plane 測定）（分析法各論７９，分析法各論８２）

X 線は物質中では主として電子と相互作用する．物質中に重元素が多く密度が高ければ電子も多く，屈折，吸収，散乱が強く生じる．

問８５　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．



結晶中では，原子または原子の集まりが周期的に配列して空間格子を作っており，特定方向への X 線の散乱が干渉して互いに強め合う．この現象は（　a　）と呼ばれる．その干渉が強めあう条件は，$2d\sin q = l$ （d：格子面間隔，λ：入射 X 線の波長）で与えられ，この条件を（　b　）条件と呼ぶ．この式を変形すると $\sin q = l/2d$ £1となり，波長 λ＝1.54 Å (0.154 nm)とすると，d ＝（　c　）より短い周期を観測できないことがわかる．この現象は干渉によるものであるので，干渉に寄与する散乱体の周期配列が広い範囲（この大きさを結晶子サイズとよぶ）に亘っていれば散乱強度は強くなり，また回折ピークの幅は狭くなる．この関係を利用し，多結晶体のX線回折ピークの幅から結晶の大きさを経験則に基づき近似的に求める式が $D = Kl/b\cos q$ で与えられ，これを Scherrer の式という．（D：結晶子サイズ，K：定数，λ：X 線波長，β：結晶子サイズに拠る回折ピークの広がり（ラジアン単位），θ：ブラッグ角）このとき，個々の結晶は，結晶粒界や転位などの結晶欠陥により区切られていると考え，結晶中で（　d　）だけの散乱を起こすとして考える，運動学的回折理論が適用される．

一方，完全性の高い単結晶からの回折を考える場合，結晶中で多重散乱を考慮する必要があり，その多重散乱を考慮して回折現象を考える理論を動力学的回折理論と呼ぶ．この理論においては，どんなに大きな結晶であっても，その回折幅は（　e　）値を持つことが導かれ，その理論幅と実測の回折幅を比較することで結晶の完全性からの乱れを評価することができる．

1. (a) 回折，　(b) ブラッグ，　(c) 0.77Å，　(d) 0 回，　(e) 線型的な
2. (a) 回折，　(b) ブラッグ，　(c) 0.77Å，　(d) 1 回，　(e) 有限な
3. (a) 屈折，　(b) ラウエ，　(c) 7.7Å，　(d) 1 回，　(e) 不規則な
4. (a) 回折，　(b) 境界，　(c) 0.77Å，　(d) 1 回，　(e) 有限な
5. (a) 屈折，　(b) ラウエ，　(c) 0.77Å，　(d) 10 回，　(e) 有限な

解説：（基礎８５）　　解答 2（分析法各論１２５）

正解を挿入した問題文が解説となる．

問８６　次の文章中の (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

炭素を構成原子とする物質には，炭素が sp^2 混成軌道からなる正六角形の平面構造を持つ（　a　）や，sp^3 混成軌道からなる 3 次元的に連なった（　b　）がある．これ以外に，クラスター構造の（　c　）や（　d　）が円筒状に巻かれた構造の（　e　）などが同素体として知られている．

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1.	グラフェン,	ダイヤモンド,	グラファイト,	フラーレン,	カーボンナノチューブ
2.	グラファイト,	ダイヤモンド,	フラーレン,	グラフェン,	カーボンナノチューブ
3.	カーボンナノチューブ,	グラファイト,	グラフェン,	ダイヤモンド,	フラーレン
4.	フラーレン,	グラフェン,	ダイヤモンド,	グラファイト,	カーボンナノチューブ
5.	ダイヤモンド,	フラーレン,	グラフェン,	グラファイト,	カーボンナノチューブ

解説：（基礎８６）　　解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる．

●ダイヤモンド：炭素原子の 4 つの L 殻の価電子が sp^3 配置となって相互に共有結合することにより，ダイヤモンド構造を持つ結晶となる．4 つの価電子が結合に使われているため，絶縁体として知られる．三価原子（例えば B）を導入することにより p-型半導体となる．

●グラファイト：炭素原子の L 殻の 4 電子のうち 3 電子が sp^2 配置となって相互に共有結合することによって正六角形を敷き詰めた平面構造となり，残りの 1 つの価電子はπ電子として正六角形構造およびその平面内を自由に運動する．この正六角形の平面が積層することによりグラファイト結晶となる．その積層の力はπ電子による van der Waals 力であって層間の結合力は大きくない．また層内では高い電気伝導性を示すが，層に垂直方向の電気伝導は劣る．

●グラフェン：炭素原子の L 殻の 4 電子のうち 3 電子が sp^2 配置となって相互に共有結合することによって正六角形を敷き詰めた平面構造となり，残りの 1 つの価電子はπ電子として正六角形構造およびその平面内を自由に運動し，層内では高い電気伝導性を示す．

●フラーレン：数十以上の炭素原子が結合して閉曲面となったもの．価電子配置は sp^2 であるが炭素原子の正六角形と正五角形の組合せにより閉曲面が形成される．代表的なものは C_{60} でありサッカーボール状である．炭素原子数が多くなるとラグビーボール状などとなる．

●カーボンナノチューブ：炭素原子の正六角形を敷き詰めた平面構造が円筒状に巻かれたもの．平面構造の巻き方により金属的または半導体的伝導など多彩な電気伝導を示す．作製法や条件により単層および多層のカーボンナノチューブが得られる．

●同素体：1 種類の同じ元素からなるが性質の異なる単体であり，原子の結合，原子配列などが異なる．

問８７　次の文章中の (a)〜(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

固体の性質は，大きくは固体を構成する原子を結びつける凝集力の性質によって決まる．隣り合う原子の外殻電子の重なりにより，凝集力が生まれる機構を（　a　）という．固体に 2 種類の原子が含まれ，一方の原子に属していた電子がもう一方の原子に移り，両原子がクーロン力によって結合する凝集力を（　b　）という．固体の構成原子から外殻電子が離れて固体内を自由に動き，電子を失った陽イオン同士を結合させる凝集力を（　c　）という．原子は正電荷の原子核と負電荷の電子からなるが，それら正負電荷の重心がわずかに異なったときに生じる分極により原子間に凝集力が生じる機構を（　d　）という．

1. (a) 共有結合，　(b) イオン結合，(c) 金属結合，　(d) ファンデルワールス結合
2. (a) 金属結合，　(b) ファンデルワールス結合，　(c) 共有結合，　(d) イオン結合
3. (a) イオン結合，(b) 金属結合，　(c) 共有結合，　(d) ファンデルワールス結合
4. (a) 共有結合，　(b) イオン結合，(c) ファンデルワールス結合，　(d) 金属結合
5. (a) ファンデルワールス結合，(b) イオン結合，　(c) 金属結合，　(d) 共有結合

解説：（基礎８７）　　解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる．

●イオン結合：陽イオンと陰イオン間の静電引力により形成される化学結合．異なる原子の一方から他方へ電子が移ることにより陽イオンと陰イオンが生じ，主として両イオン間にクーロン引力が働く．しかし，両イオンとも内殻電子は閉殻を形成しているためイオン間距離が小さくなると斥力が働くため，有限のイオン間距離で安定となる．一般に電気陰性度が大きく異なる原子間ではイオン結合ができやすい．

●共有結合：電子対が 2 つの原子に共有されて形成する化学結合．電子対の形成により安定な結合が形成されることは量子力学（ハイトラー-ロンドンの理論）で説明され，2 つの電子のスピンが反平行の場合エネルギーが低く安定な結合となる．2 つの原子が異なる結合では，電子対がいずれかの原子に偏ることによって多少イオン結合的な性質を持つ．

●金属結合：金属元素に分類される原子が多数集まることにより，価電子（s 電子，p 電子）が原子の束縛からはなれて全体を遍歴する自由（伝導）電子となる．このとき電子波動関数の存在空間が大きくなることにより電子系の全運動エネルギーが低下することが結合の主な原因となる．

●ファンデルワールス結合：不対電子を持たない分子間または原子間に働く引力により形成される比較的弱い結合で，中性分子（または原子）間に生じる結合では重要である．一方の分子（または原子）の中で電子の分布に揺らぎにより生じる電気双極子（一般には多重極）がもう一方の分子（または原子）に双極子（または多重極）を誘起する結果，両者の間に引力が働く．双極子-双極子相互作用の場合，そのポテンシャルは分子（または原子）間距離を r として $V(r) = -C/r^6$ で表される．

問８８　基板上に成長させた薄膜は，そのバルク結晶と異なった性質を持つことがある．以下のうち適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 基板上に成長する結晶を薄膜化すると電子の移動度が増加することがある．
(b) 半導体を薄膜化することによりバンドギャップは一般に増大する．
(c) 基板の格子定数と異なる単結晶を基板上に成長させることはできない．
(d) 基板上に成長した薄膜結晶の内部歪は，バルクよりも常に小さい．

1. (a) (b),　2. (a) (d),　3. (b) (c),　4. (b) (d),　5. (c) (d)

解説：（基礎８８）　解答 1

●薄膜の電子移動度：電子の運動エネルギーを考えると，3 次元バルク結晶中では，x, y, z の３方向の速度成分にエネルギーが分配されるが，薄膜の場合には x, y の２方向の速度成分だけに分配されるので(z 方向は面に垂直)，速度が速くなって移動度が増加する可能性がある．しかし，薄膜の場合には，その表面と裏面でキャリアが頻繁に散乱されるので，それによって移動度が低下する場合も多い．

●薄膜のバンドギャップ：薄膜化によって z 方向にキャリアが閉じ込められると，z 方向には量子井戸に閉じ込められたことになる．そうすると，不確定原理から運動エネルギーが増大する．つまり，半導体の場合，電子のエネルギーもホールのエネルギーも増大するということは，伝導バンドの下端のエネルギーは上がり，価電子バンドの上端のエネルギーは下がる．従って，バンドギャップは増大する．

●格子定数の異なる物質同士でもエピタキシャル成長が可能な場合もある．

●一般的に，薄膜の内部ひずみはバルクよりも大きい場合が多い．

問８９　接合界面の性質について，以下のうち適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) Si と SiO_2 は全く異なる物質であるので，その接合の欠陥密度は Si と非晶質 Si の接合界面に比べて常に高い．
(b) 金属と半導体の接合面はオーミック接合である．
(c) 異種半導体界面を用いることにより，電子を閉じ込めることができる場合がある．
(d) 一種類の半導体だけでも整流性を示す界面形成は可能である．

1. (a) (b),　2. (b) (c),　3. (c) (d),　4. (a) (d),　5. (b) (d)

解説：（基礎８９）　解答 3

●界面欠陥：全く異なる物質でも界面欠陥が少ないものがある．Si(111)/SiO_2 では界面の電子欠陥準位は多いが，Si(100)/SiO_2 では電子欠陥準位は少ない．

●オーミック接合：金属と半導体の界面はオーミックにも整流性にもなりうる．それは半導体

の伝導型と金属および半導体それぞれの仕事関数による．整流性の場合，界面に Schottky 障壁が存在する．

●電子の閉じ込め：異種半導体界面はヘテロ接合と呼ばれる．電子親和力の異なる半導体を積層することによって電子を閉じ込めることができる．イオン化エネルギーの異なる半導体を積層すれば正孔を閉じ込める事ができる．

●整流性：一種類の半導体で形成された界面はホモ接合と呼ばれる．この接合両側の半導体は伝導型やキャリア数密度が異なることが多い．伝導型が異なる場合（n 型および p 型）整流性（p–n 接合）の接合となる．

問９０　次の文章中の (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

面心立方格子を有する結晶について表面再構成がない場合，(110)表面の 2 次元ブラベー格子は（　a　）に属し，（　b　）対称性を有す．(111)表面の 2 次元ブラベー格子は（　c　）に属し，表面の第 1 原子層のみを考えれば（　d　）対称性を有すが，第 2 原子層まで含めれば（　e　）対称性を有す．

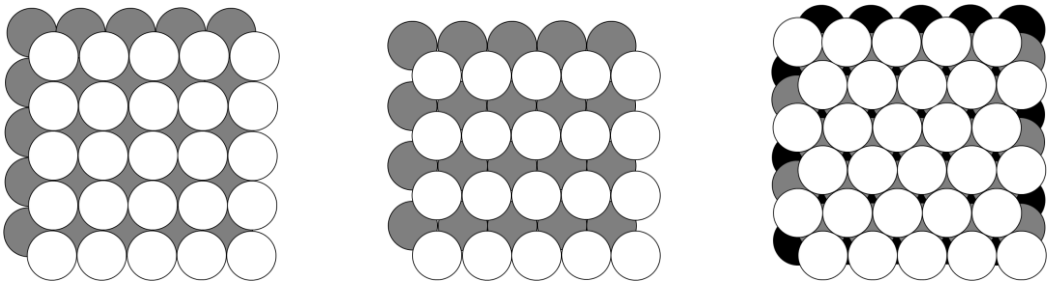
1. (a) 長方格子，　(b) 2 回，　(c) 六方格子，　(d) 6 回，　(e) 3 回
2. (a) 長方格子，　(b) 2 回，　(c) 斜方格子，　(d) 6 回，　(e) 3 回
3. (a) 正方格子，　(b) 4 回，　(c) 斜方格子，　(d) 6 回，　(e) 2 回
4. (a) 長方格子，　(b) 4 回，　(c) 六方格子，　(d) 3 回，　(e) 6 回
5. (a) 正方格子，　(b) 4 回，　(c) 六方格子，　(d) 3 回，　(e) 6 回

解説：（基礎９０）　　解答 1

●(100)表面：面心立方格子の格子定数を a とすると，(100)表面の単位格子は縦横 a の正方形の角および中心に格子点が存在する．これは 45°回転してみると縦横 a/√2 の正方形となる．この正方形はは 4 回対称軸を持つ．

●(110)表面：面心立方格子の格子定数を a とすると，(110)表面の単位格子は縦 a および横√2a の長方形となる．この長方形は 2 回対称軸を持つ．

●(111)表面：面心立方格子の格子定数を a とすると，(111)表面の第一層原子の単位格子は互いに 60°で交わる長さ√3a の辺を持つ菱形となる．菱形の頂点の周囲には 6 個の等価な点があり 6 回対称軸を持つ．第二層原子は菱形を構成する正三角形のうち一つの中心に位置する．この周囲には 3 個の等価な点があり 3 回対称軸を持つ．



(100)表面　　(110)表面　　(111)表面

問９１　赤外分析，ラマン分析に関する次の文章中の (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

赤外分光法はラマン分光法と同様に，分子や原子の（　a　）を測定する手段の一つであり，（　a　）分光法とも呼ばれる．赤外吸収は分子振動によって（　b　）が変化する場合に観測され，ラマン散乱は分子振動によって（　c　）が変化する場合に観測される．そのため，赤外分光法とラマン分光法は互いに（　d　）であると言われ，対称性によってどちらか一方の手法でしか観測されないケースもある．例えば，等核二原子分子による振動モードは，（　e　）でしか検出できない．

1. (a) 振動，(b) 分極率，(c) 双極子モーメント，(d) 相補的，(e) 赤外分光法
2. (a) 振動，(b) 双極子モーメント，(c) 分極率，(d) 類似的，(e) 赤外分光法
3. (a) 振動，(b) 双極子モーメント，(c) 分極率，(d) 相補的，(e) ラマン分光法
4. (a) 結合，(b) 分極率，(c) 双極子モーメント，(d) 類似的，(e) ラマン分光法
5. (a) 結合，(b) 分極率，(c) 双極子モーメント，(d) 相補的，(e) ラマン分光法

解説：（基礎９１）　　解答 3

基礎１４の解説を参照．

赤外分光法はラマン分光法と同様に，原子間結合を直接的に反映した情報を与える特徴をもっており，振動スペクトル法とも呼ばれ，各種材料解析の有効な手段として種々の分野で応用されている．化学結合の振動には，結合が伸び縮みする伸縮振動や結合角が変化する変角振動があり，原子の変位が対称的な振動を対称振動，非対称な振動を非対称振動として吸収帯を帰属する．このほか，結合軸がねじれるひねり振動もある．これらの振動がすべてスペクトル上に現れるのではなく，赤外分光法とラマン分光法とでは選択則が異なる．非全対称振動やイオン結合の振動は赤外分光法で，全対称振動や共有結合性の振動はラマン分光法で強く観測される．これは，赤外吸収が生じるのは分子振動に伴う双極子モーメントの変化がある場合であり，ラマン散乱は分子振動に伴って分極率が変化する場合に生じることに由来する．

問９２　仕事関数に関する次の記述のうち，誤った記述だけを含む組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 原子レベルで平坦な結晶表面より凸凹の表面のほうが同じ物質でも仕事関数は小さい．
(b) 仕事関数とは，物質中の電子を外に取り出すのに必要なエネルギーである．
(c) 仕事関数を減らすには，電気陰性度の大きい吸着子を表面に吸着させる．
(d) 仕事関数の大きさは，結晶自体の性質と表面の性質の両方によってきまる．
(e) 同じ物質でも，原子密度の高い結晶面の方が仕事関数は小さい．

1. (a) (b),　2. (a) (d),　3. (b) (e),　4. (c) (d),　5. (c) (e)

解説：（基礎９２）　解答 5

基礎１６，４５の解説を参照．

仕事関数：真空準位と物質のフェルミエネルギー（電子の存在するバンド状態の最大エネルギー）の差．物質中の電子を外に取り出すのに必要なエネルギーの最小値である．その値は物質により異なるが，ほぼ 2～6 eV の間にある．

問９３　表面状態に関する次の記述のうち，誤っているものはどれか．誤った記述だけを含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 表面状態は，バルク状態のバンドギャップ中にでき，電子的にバルク状態から分離している場合が多い．
(b) 表面状態の周期性はバルク状態と同じである．
(c) 表面状態は，結晶の周期性が表面で途切れることに起因して生じる．
(d) 半導体結晶表面の表面状態は必ず半導体的であり，そのエネルギーギャップはバルク状態より小さい．
(e) 共有結合性のダングリングボンド同士がある程度重なって表面バンドを作る．

1. (a) (b),　2. (a) (c),　3. (b) (d),　4. (c) (e),　5. (d) (e)

解説：（基礎９３）　解答 3

準備中

問９４　表面エネルギーに関する次の記述のうち，誤っているものはどれか．誤った記述だけを含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 結晶成長の様式は，基板や薄膜の表面エネルギーだけで決まり，基板温度や成長速度などキネティクス・パラメータには依存しない．

(b) はすの葉に水滴がつくと葉を濡らさずに丸まった水滴になるのは，はすの葉の表面エネルギーが水のそれより高いからである．

(c) 表面エネルギーの高い基板表面上に，表面エネルギーの低い物質を吸着させると，吸着物質は薄く拡がって基板表面を覆う．

(d) 凸凹した表面は表面エネルギーが高いので，平らな表面になって表面エネルギーを減らす傾向がある．

(e) 結晶を割って新しい表面を作り出すのに必要なエネルギーが表面エネルギーである．

1. (a) (b),　2. (a) (d),　3. (b) (c),　4. (c) (e),　5. (d) (e)

解説：（基礎９４）　解答 1

基礎１７の解説を参照．

問９５　半導体表面・界面近傍の電気伝導に関する次の記述のうち，適切なものはどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. 半導体結晶中を電流が流れるとき，表皮効果のために必ず表面近傍を主に流れる．
2. ショットキー障壁の高さは，表面・界面状態と関係なく，接続する金属と半導体の物質の組合せだけで決まる．
3. 蓄積層は電気伝導度が高く，空乏層と反転層は電気伝導度が低い．
4. 表面状態伝導とは，表面バンドによる電気伝導であり，バルクバンドによる電気伝導と平行した伝導パスとなる．
5. 表面・界面近傍の電気伝導度は，表面界面に垂直方向の電場を印加しても変わらないが，平行方向の電場を印加すれば変えることができる．

解説：（基礎９５）　解答 4

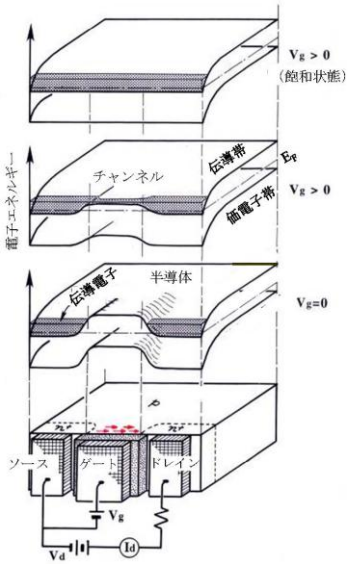
●表皮効果：交流電流が導体を流れるとき，電流密度が導体の表面近傍に集中し，表面から離れるほど低くなる現象のことである．電流密度jは表面からの距離rの関数として，$j \propto exp(-r/d)$と書け，減衰距離dは

$$d = \sqrt{2\rho/\omega\mu}$$

と書ける（ρ：導体の電気抵抗率，ω：交流電流の角周波数，μ：導体の透磁率）．よって高周波の交流電流ほど表面近傍に電流が集中し，導体の交流抵抗は高くなる．逆に直流電流に対してはこの表皮効果はなく，導体全体を一様に流れる．

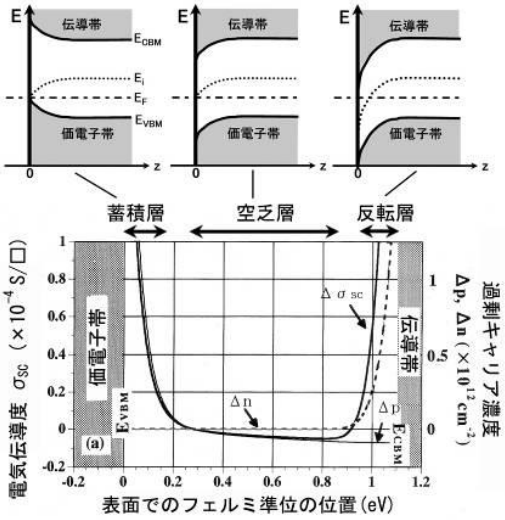
●電界効果：

半導体表面界面に対して垂直方向に電界を印加すると，バンド湾曲が変化して，その結果，表面界面に沿った方向の電気伝導を変えることができる．電界効果トランジスタは，この現象を利用している．右図に示すように，ゲート電極直下が p 型領域の場合，ゲート電極に正の電圧を印加して界面に垂直方向に電界を作ると，バンドが下に押し下げられ，n型のソースとドレイン領域の間をつなぐn 型チャネル（反転層）が形成されて電流が流れる(ON状態)．



●蓄積層・空乏層・反転層：

右図に示すように，半導体の表面近傍でバンドが上向き，または下向きに湾曲する場合がある．p 型半導体の場合，前者を蓄積層，後者を反転層と呼び，空間電荷層と総称される．それぞれ，過剰なホールが価電子帯に，過剰な電子が伝導帯に蓄積される．それらがキャリアとなって表面平行方向の伝導度を上げる．両者の中間の状況，つまりバンドがほぼ平坦な場合を空乏層と呼び，キャリア密度が少なく，伝導度が低い状態となる．

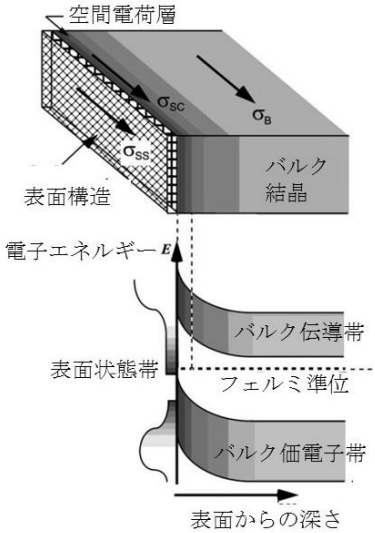


●ショットキー障壁：

半導体と金属を接合させたとき，金属の仕事関数Φが半導体の電子親和力χより大きい場合，半導体側に$\Phi-\chi$のポテンシャル障壁が現れる．これをショットキー障壁と呼び，この接合をショットキー接合と呼ぶ．このとき，電子が金属側から半導体側には流れ易いが，逆に半導体側から金属側には流れにくい「整流作用」を示してダイオードとなる．障壁の大きさは半導体と金属の種類によって異なる．しかし，同じ半導体と金属の組合せでも，接合の界面構造に依存してショットキー障壁高さが違うことが知られている．これは，接合の構造が異なると違ったエネルギー準位に界面電子状態ができ，それによってフェルミ準位がピン止めされるためである．

●表面状態伝導：

右図に示すように，半導体表面近傍での電気伝導は，バルク結晶中でのバルクバンド，バルクバンドが湾曲している領域（空間電荷層），および表面構造に由来する表面状態バンドの３つのチャンネルが並行になって担っている．従って，伝導度は，それぞれの領域での伝導度σ_B，σ_{SC}，σ_{SS}の和となる．



問９６　吸着について，適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 界面が存在すれば何らかの吸着現象が生じ，界面と吸着は切っても切れない関係にある．

(b) 広義には，任意の界面においてバルク相と組成が異なれば組成の増加（吸着）も減少（脱離）も含めて吸着と呼べる．

(c) 一般的には，固気または固液界面での特定の原子数の増加を吸着と呼ぶことが多い．

(d) 化学吸着とは，特異的・局所的な相互作用によって不可逆的に分子が吸着する現象を言う．

(e) 物理吸着とは，固体表面がもつ引力相互作用場に分子がほぼ不可逆的に吸着する現象を言う．

1. (a) (b) (c),　2. (a) (c) (d),　3. (a) (c) (e),　4. (b) (c) (e),　5. (b) (d) (e)

解説：（基礎９６）　解答 1

●化学平衡になっている場合には可逆と言ってよい．（化学平衡になっている場合も可逆である）

●**物理吸着**（ベーシック表面化学）：吸着エネルギーとしては小さいが物質間に常に存在する．その要因はファンデルワールス相互作用である．固体表面の吸着現象のうちファンデルワールス力など弱い分子間相互力による吸着であり，一般に温度が高くなると吸着量は著しく減少する．吸着された物質が固体表面に多分子層をつくることもあり，このとき吸着量について BET 吸着等温式が適用できる．

●**化学吸着**（ベーシック表面化学）：吸着原子または分子と基板表面を構成する原子の間に電子の受け渡しを伴う化学結合が生じる．級長エネルギーは比較的大きい．化学結合としてイオン結合，配位結合，共有結合，金属結合，水素結合が含まれる．化合物の生成を生じる程度の力による吸着であり，吸着エネルギーは物理吸着に比べて遥かに大きい．化学吸着は表面が吸着分子の単分子層で覆われたところまでであるが，化学吸着層の上に物理吸着が生じる場合もある．

問９７　通常真空を~~必ず~~必要とする分析法は次のうちどれか．適切な略語の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) EXAFS,　(b) AES,　(c) SIMS,　(d) FIM,　(e) STM

1. (a) (b) (c),　2. (a) (b) (d),　3. (a) (c) (e),　4. (b) (c) (d),　5. (b) (d) (e)

解説：（基礎９７）　解答 4

STM（Scanning Tunneling Microscope 走査トンネル顕微鏡）真空，大気，液体など多様な環境で測定可能．

SIMS（Secondary Ion Mass Spectrometry 二次イオン質量分析法）イオン（通常は Cs^{+} または O^{2+}）を固体表面に照射して、スパッタリング（試料構成原子が真空中に放出される現象）に伴っ

て生成された二次イオンを質量分離・検出する．通常，大気中ではイオンが気体分子により散乱されて分析できない．最近， MeV エネルギーのイオンを用いて大気中の試料を分析した例が報告された．

FIM（Field Ion Microscope 電界イオン顕微鏡）試料に高電圧を印加してイオンを引き出すため真空である必要がある．大気中では気体の絶縁破壊により放電が生じ，またイオンが引き出されたとしても気体分子により散乱される．

AES（Auger electron spectroscopy オージェ電子分光法）固体試料に集束電子線を照射し、オージェ遷移過程によって極表面から発生するオージェ電子の運動エネルギーやその相対度を測定することにより、元素の定性・定量分析を行う．大気中では電子が気体分子により散乱されてエネルギーを失う．

EXAFS（Extended X-ray Absorption Fine Structure 拡張 X 線吸収微細構造）入力は X 線，出力は X 線または X 線によって励起された X 線光電子数である．光電子のエネルギーを測定する訳ではないので空気中で測定可能．

XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy X 線光電子分光法）X 線光電子のエネルギーを測定するため真空が必要である．

RBS（Rutherford Backscattering Spectrometry ラザフォード後方散乱法）固体によって散乱されたイオンのエネルギーを測定するため真空が必要．大気中ではイオンが気体分子により散乱されてエネルギーを失う．

参考：

解説：（基礎１１７）

●赤外分光法(IR)：入力（プローブ），出力（信号）とも赤外光であるため，赤外光を吸収する媒質を除けば真空以外にいろいろな媒質中で測定可能である．

●X 線光電子分光法(XPS)：入力（プローブ）は X 線であるので真空である必要はないが，出力（信号）は放出された電子であり，その運動エネルギーを測定するためには放出電子の平均自由行程が測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．このような条件は真空中で達成される．

●電子エネルギー損失分光法(EELS)：入力（プローブ）および出力（信号）とも電子であり，試料に入射/散乱された電子の運動エネルギー損失を測定するため，その平均自由行程は測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．このような条件は真空中で達成される．

●低速電子回折法（LEED）：入力（プローブ）および出力（信号）とも低エネルギー電子であり，散乱回折された電子の放出方向と強度を記録するため，その平均自由行程は測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．多くの場合に高真空・超高真空中で観測される．

●イオン散乱分光法（ISS）：入力（プローブ）および出力（信号）ともイオンであり，試料に入射/散乱されたイオンの方向と運動エネルギーを測定するため，その平均自由行程は測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．このような条件は真空中で達成される．

●走査トンネル顕微鏡（STM）：導電性の探針と試料を数 nm 程度まで近づけ，その間に流れるトンネル電流を測定する．目的により雰囲気は真空である必要はなく，液体中でも測定が行われる．

問９８　通常大気中で測定不可能な分析法は次のうちどれか．適切な略語の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) EXAFS,　(b) XPS,　(c) STM,　(d) FIM,　(e) RBS

1. (a),　2. (a) (d),　3. (b) (c),　4. (c) (e),　5. (b) (d) (e)

解説：（基礎９８）　解答 5

基礎９７の解説を参照．

問９９　プローブ（入力／刺激）として電子を用いる分析法は次のうちどれか．適切な略語だけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) EPMA,　(b) XPS,　(c) EELS,　(d) PIXE,　(e) PEEM

1. (a) (c),　2. (b) (c),　3. (c) (e),　4. (a) (b) (d),　5. (a) (c) (e)

解説：（基礎９９）　解答 1

基礎６８，６９の解説を参照．

PEEM（Photoelectron Emission Microscope 光電子顕微鏡）刺激（光）／応答（電子）

XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy X 線光電子分光法）刺激（X 線）／応答（電子）

FIM（Field Ion Microscope 電界イオン顕微鏡）刺激（電界）／応答（イオン）

EELS（Electron Energy Loss Spectroscopy 電子エネルギー損失分光法）刺激（電子）／応答（電子）

EPMA（Electron Probe MicroAnalysis 電子プローブ微小部分析法）刺激（電子）／応答（X 線）

PIXE（Particle Induced X-ray Emission 粒子線励起 X 線放出）刺激（イオン）／応答（X 線）

問１００　プローブとして電磁波（光または X 線）を用いる分析法は次のうちどれか．適切な略語の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) EPMA,　(b) PIXE,　(c) PEEM,　(d) EELS,　(e) XPS

1. (b) (d),　2. (d) (e),　3. (c) (e),　4. (a) (b) (e),　5. (a) (c) (d)

解説：（基礎１００）　解答 3

PEEM（Photoelectron Emission Microscope 光電子顕微鏡）刺激（光）／応答（電子）

XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy X 線光電子分光法）刺激（X 線）／応答（電子）

FIM（Field Ion Microscope 電界イオン顕微鏡）刺激（電界）／応答（イオン）

EELS（Electron Energy Loss Spectroscopy 電子エネルギー損失分光法）刺激（電子）／応答（電

子）
EPMA（Electron Probe MicroAnalysis 電子プローブ微小部分析法）刺激（電子）／応答（X 線）

問１０１　プローブ（入力／刺激）としてイオンを用いる分析法は次のうちどれか．適切な略語の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) XPS,　(b) LEED,　(c) RBS,　(d) EELS,　(e) PIXE

1. (a) (d),　2. (a) (e),　3. (b) (c),　4. (b) (d),　5. (c) (e)

解説：（基礎１０１）　解答 5
LEED（Low Energy Electron Diffraction 低速電子回折法）刺激（電子）／応答（電子）
XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy X 線光電子分光法）刺激（X 線）／応答（電子）
PIXE（Particle Induced X-ray Emission 粒子線励起 X 線放出）刺激（イオン）／応答（X 線）
EELS（Electron Energy Loss Spectroscopy 電子エネルギー損失分光法）刺激（電子）／応答（電子）
RBS（Rutherford Backscattering Spectrometry ラザフォード後方散乱法）
刺激（イオン）／応答（イオン）

問１０２　応答（信号）として電子を用いる分析法は次のうちどれか．適切な略語の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) AES,　(b) APFIM,　(c) RHEED,　(d) PEEM,　(e) EPMA

1. (a) (b) (c),　2. (a) (c) (d),　3. (a) (d) (e),　4. (b) (c) (e),　5. (c) (d) (e)

解説：（基礎１０２）　解答 2
AES（Auger Electron Spectroscopy オージェ電子分光法）刺激（電子）／応答（電子）
APFIM（Atom Probe Field Ion Microscope アトムプローブ電界イオン顕微鏡）刺激（電界）／応答（イオン）
RHEED（Reflective High Energy Electron Diffraction 反射高速電子回折法）刺激（電子）／応答（電子）
PEEM（Photoelectron Emission Microscope 光電子顕微鏡）刺激（光・X 線）／応答（電子）
EPMA（Electron Probe MicroAnalyser 電子プローブ微小部分析法）刺激（電子）／応答（X 線）

問１０３　応答（信号）として電磁波（光または X 線）を用いる分析法は次のうちどれか．適切な略語の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) SEM,　(b) EPMA,　(c) FTIR,　(d) AES,　(e) ISS

1. (a) (b),　2. (a) (e),　3. (b) (c),　4. (b) (d),　5. (c) (e)

解説：（基礎１０３）　解答 3

AES（Auger Electron Spectroscopy オージェ電子分光法）刺激（電子）／応答（電子）
EPMA（Electron Probe Microanalysis 電子線プローブ微小部分析法）刺激（電子）／応答（X 線）
FTIR（Fourier Tranform Infra-red absorption フーリエ変換赤外吸収法）刺激（光）／応答（光）
ISS（Ion Scattering Spectroscopy イオン散乱分光法）刺激（イオン）／応答（イオン）
SEM（Scanning Electron Microscope 走査電子顕微鏡）刺激（電子）／応答（電子）

問１０４　応答（信号）としてイオンを用いる分析法は次のうちどれか．適切な略語の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) ISS,　(b) AES,　(c) RHEED,　(d) APFIM,　(e) SIMS

1. (a) (b) (c),　2. (a) (c) (e),　3. (a) (d) (e) ,　4. (b) (d) (e),　5. (c) (d) (e)

解説：（基礎１０４）　解答 3

AES（Auger Electron Spectroscopy オージェ電子分光法）刺激（電子）／応答（電子）
APFIM（Atom Probe Field Ion Microscope アトムプローブ電界イオン顕微鏡）
刺激（電界）／応答（イオン）
RHEED（Reflective High Energy Electron Diffraction 反射高速電子回折法）刺激（電子）／応答（電子）
ISS（Ion Scattering Spectroscopy イオン散乱分光法）刺激（イオン）／応答（イオン）
SIMS（Secondary Ion Mass Spectrometry 二次イオン質量分析法）刺激（イオン）／応答（イオン）

問１０５　ナノスケールで生じる摩擦に関する次の記述のうち，誤っているものはどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. スティック・スリップ運動の振る舞いは温度に依存する．
2. 摩擦力顕微鏡の探針が試料表面と共有結合しているときよりも，物理結合しているときの方が，探針が滑る際に生じる摩擦力が大きい．
3. 摩擦力顕微鏡で表面をこするとき，荷重が増加するほど水平力曲線のヒステリシスループは大きくなる．
4. 摩擦力顕微鏡で力を検出するバネが硬いほど，摩擦は測定しにくくなる．

5. 接触界面でスティック・スリップ運動が起きるとき，エネルギー散逸の主原因となるのはスリップ運動である．

解説：（基礎１０５）　　解答 2

●共有結合と物理結合での摩擦力：摩擦力顕微鏡で，バネ（カンチレバー）につながれた探針を，接触している試料表面の結晶格子の周期性を反映する相互作用エネルギーポテンシャル面の中で走査するとみなせる（Tomlinson モデル）．物理結合よりも共有結合の方が，相互作用エネルギー面の谷が深く鋭くなるため，滑る際に生じるスティック・スリップ運動のヒステリシスが大きくなり，それだけ摩擦が大きくなる．

●エネルギー散逸の主原因：スティック・スリップ運動のヒステリシスループはエネルギー散逸，つまり結合の生成・破断由来の摩擦であり，その原因となるのはスリップ運動が起きる位置やスリップ幅である．

●温度依存性：有限温度では，スリップする確率は，エネルギーバリアをジャンプする確率なので，ボルツマン因子に比例し，温度依存性がある．

●荷重の増加：荷重の増加は，相互作用エネルギー面の尖鋭化と等価なので，水平力曲線のヒステリシスループは大きくなり，それだけ摩擦が大きくなる．

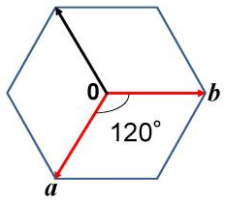
●摩擦力顕微鏡での力検出：バネが硬くなるほど相互作用エネルギーの変化を検出しにくくなるため，摩擦は測定しにくくなる．

問１０６　単層吸着分子が二次元六方最密格子を作っている．この二次元格子の単位ベクトルの長さを a とする．この吸着層の二次元逆格子の単位ベクトルの長さは次のうちどれか．1～5 の番号から選びなさい．

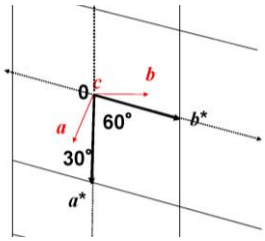
1. $\frac{a}{2}$,　　2. $\frac{\sqrt{3}a}{2}$,　　3. $\frac{2}{\sqrt{3}a}$,　　4. $\frac{1}{2a}$,　　5. $\frac{2}{a}$

解説：（基礎１０６）　　解答 3

六方最密の２次元格子の単位ベクトル$\vec{a}$と$\vec{b}$は右図のようになる．ここでベクトルの大きさ$|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$である．$c$ 軸は定義されないが，逆格子ベクトルを求めるうえで仮想的に，紙面垂直方向に存在していると仮定する（周期がないので長さは無限大であるが，大きさ$|\vec{c}| = c$とする）．この逆格子は右図のようになり，逆格子の単位格子ベクトルは，



$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$



であり，これは実格子ベクトル$\vec{b}$と$\vec{c}$に直交するので$\vec{a}$から30°回転した方向になる．従って$\vec{a}^*$ の大きさは

$$|\vec{a}^*| = \frac{ac\sin 90°}{a\cos 30° ac\sin 90°} = \frac{2}{\sqrt{3}a}$$

問１０７　次の文章中の (a)～(b) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

電子の固体内における平均自由行程は電子エネルギー40～70 eV で約（　a　）である．このエネルギーよりも小さい場合は平均自由行程は（　b　）くなる．

1. (a) 1 nm,　　(b) 短
2. (a) 0.1 nm,　　(b) 短
3. (a) 1 nm,　　(b) 長
4. (a) 0.5 nm,　　(b) 長
5. (a) 0.8 nm,　　(b) 短

解説：（基礎１０７）　　解答 4

物質中における電子の非弾性平均自由行程のエネルギー依存性は，物質の密度に依存して物質の種類にはほとんど依存しないのでユニバーサルカーブと呼ばれる．非弾性散乱におけるエネルギー散逸は，プラズモン励起，電子-正孔対生成，フォノン励起などがある．（表面科学基礎講座テキスト，ベーシック表面化学）

プラズモンのエネルギーは数十 eV であり，これ以上のエネルギ-の電子のエネルギー散逸は主としてプラズモン励起による．電子エネルギーが低い場合にはプラズモン励起が生じる事はなく，非弾性平均自由行程は極小となる．

電子正孔対励起は分子または固体中の占有状態から非占有状態への電子励起であり，ほぼ 10eV 程度でエネルギー散逸を生じる．

フォノン励起は物質中の原子振動の励起であり，ほぼ 0.4eV 程度までのエネルギー散逸でを生じる．

問１０８　次の文章中の (a)～(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

JIS では超高真空とは（　a　）Pa 以下の真空（低い圧力）であると定義されている。（　b　）Pa 以下の真空については（　c　）とよぶことがある．

1. (a) 10^{-3},　　(b) 10^{-9},　　(c) 極高真空
2. (a) 10^{-6},　　(b) 10^{-9},　　(c) 極高真空
3. (a) 10^{-6},　　(b) 10^{-9},　　(c) 高真空
4. (a) 10^{-4},　　(b) 10^{-8},　　(c) 極高真空
5. (a) 10^{-4},　　(b) 10^{-8},　　(c) 高真空

解説：（基礎１０８）　　解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる．

問１０９　金属表面に電子線照射を行ったときに金属表面から放出される電子の種類のうち，適切でないものだけをすべて含む組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 弾性散乱電子，　(b) オージェ電子，　(c) 二次電子，　(d) 光電子，
(e) 背面散乱電子，　(f) 熱電子

1. (d) (f),　2. (a) (b) (c),　3. (b) (c) (e),　4. (d) (e) (f),　5. (a) (b) (c) (e)

解説：（基礎１０９）　　解答 1

●弾性散乱電子：金属表面に入射した電子のエネルギーがほぼ変化せずに表面から再放出される電子．

●オージェ電子：入射した電子が金属中の原子の内殻電子を励起することにより生じる正孔にエネルギーの高い原子内電子が遷移するとき同じ電子殻の電子を励起して（オージェ過程）その電子が表面より放出される．原子は二重イオン化される．

●二次電子：金属に電子を照射したとき，表面から放出される電子は 0 から入射電子エネルギーまでの広いエネルギーを持つ．このうち弾性散乱電子を除くものを二次電子と呼ぶ．

●光電子：物質に光または X 線などの電磁波が照射されるとき，物質中の電子が励起されて表面から放出される．

●背面散乱電子：物質に電子が照射されたとき，入射電子の方向に対して 90° 以上の角度で散乱される電子．

●二次イオン：物質にイオンが照射されたとき入射イオンにより物質がスパッタされ，その一部がイオンとして放出される．

問１１０　次の分析手法のうち，結晶や分子中の原子結合に寄与する電子状態の情報を得ることが出来る手法はどれか．適切な手法の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) オージェ電子分光法，　(b) 二次イオン質量分析法，　(c) 光電子分光法，
(d) 低速電子回折法，　(e) イオン散乱法，　(f) X 線吸収端近傍構造分光法

1. (a) (b) (e),　2. (a) (c) (d),　3. (a) (c) (f),　4. (b) (d) (e),　5. (b) (e) (f)

解説：（基礎１１０）　　解答 3

●オージェ電子分光法：内殻電子の励起に引き続く Auger 過程（二重イオン化）により放出される電子の運動エネルギーを測定する．原子内電子の束縛エネルギーに関する情報を含んでいる．原子内電子の束縛エネルギーは結合状態や原子周囲の電荷の状態により変化する．これを化学シフトと呼ぶ．

●二次イオン質量分析法：検出されるのは物質から放出される（二次）イオンであり，検出に際して質量分析を行うため原子の結合状態の影響はほとんどない．
●光電子分光法：観測される光電子のエネルギーは入射光子と原子に束縛された電子のエネルギーの差であるから，原子の結合状態の影響を受ける．（化学シフト）
●イオン散乱法：試料表面近傍の原子により散乱されるイオンが観測される．イオン散乱は原子の質量，原子番号により影響を受けるが，結合状態にはほとんど影響されない．
●低速電子回折法：表面の電気的ポテンシャルの周期性により電子が回折される．結合状態の変化は電子分布の変化を伴うが，その影響は小さい．

問１１１　X線の波長（λ nm）とエネルギー（E eV）の関係を表す式はどれか．1～5の番号で答えなさい．（プランク定数 h= 6.63×10^{-34} J・s，光速度 c = 3.00×10^{8} m，素電荷 q = 1.60×10^{-19} C）

1. λ=1.24/E，　2. λ=1.24×10^{2}/E，　3. λ=1.24×10^{3}/E，　4. λ=1.24/$E^{1/2}$，　5. λ=1.24×10^{3}/$E^{1/2}$

解説：（基礎１１１）　　解答 3
基礎２の解説を参照．

電磁波のエネルギーはアインシュタインの関係式$E = h\nu$（nは振動数），波長は$l = c/n$なので，$l = hc/E$．つまり，電磁波の場合，波長はエネルギーに反比例する．プランク定数，光速度と素電荷の値を代入し，Eを eV 単位で表すとl =1.24´ 10^{4} / E[Å]となる．よって 1 eV のエネルギーの光の波長は 1.24 mm，100 eV の光の波長は 12.4 nm となり，電子波よりずっと長いことがわかる．可視光は 400 nm から 750 nm の波長範囲なので，エネルギーは 2 eV 弱から 3 eV 強の範囲になる．1Å の波長のX線は 12.4 keV のエネルギーである．

問１１２ ド・ブロイによれば陽電子の運動量と波長（λ）の間には$\lambda = h/p$（ここにhはプランク定数，p は運動量）の関係がある．陽電子のド・ブロイ波長（λ nm）と陽電子のエネルギー(E eV)の関係を表す式はどれか．1～5の番号で答えなさい．ただし相対論的な補正を考えないとする．（プランク定数 h = 6.6×10^{-34} J・s，素電荷 q = 1.6×10^{-19} C，陽電子質量 m = 9.1×10^{-31} kg）

1. λ=1.2/$E^{1/2}$，　2. λ=1.2×10^{-2}/$E^{1/2}$，　3. λ=1.2/E，　4. λ=1.2×10^{-2}/E，　5. λ=1.2×10^{-1}/$E^{1/2}$

解説：（基礎１１２）　　解答 1
基礎４の解説を参照．
ド・ブロイの式$p = h/\lambda$，および波数と波長との関係$k = 2\pi/\lambda$から$p = hk/2\pi$と書け，これをベクトルで書くと$\vec{p}=h\vec{k}/2\pi$となる．一方，エネルギーEと運動量pとの関係は$E = p^2/2m$であり，また加速電圧Vのときには$E = eV$（eは素電荷）と書けるので，

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2mE}\right)^{1/2} = \left(\frac{h^2}{2meV}\right)^{1/2}$$

プランク定数，電子の質量，素電荷の値を代入すると$\lambda = (150.4/V)^{1/2}$ [Å]となる．よって$E = 150$eV のときに$\lambda = 1$ Å，$E = 15$ keV で$\lambda = 0.1$ Å となる．数値はともかく，波長がエネルギーの平方根に反比例することが重要.

問１１３　ド・ブロイによればすべての物質は波としての性質を持つ．H（水素）原子のド・ブロイ波長(λ nm)と H 原子のエネルギー(E eV)の関係を表す式はどれか．1～5 の番号で答えなさい．ただし，相対論的な補正を考えないとする．（プランク定数 $h = 6.6\times10^{-34}$ J・s，水素原子量 $M = 1$，アボガドロ数 $N_A = 6.0\times10^{23}$ /mol）

1. $\lambda=2.8\times10^{-3}/E^{1/2}$，2. $\lambda=2.8\times10^{-3}/E$，3. $\lambda=2.8\times10^{-1}/E^{1/2}$，4. $\lambda=2.8\times10^{-2}/E^{1/2}$，5. $\lambda=2.8\times10^{-2}/E$

解説：（基礎１１３）　　解答 4

基礎２の解説を参照.

基礎２の解説を参照すると，波長 λ と質量 m およびエネルギーE の関係は

$$\lambda=(h^2/2mE)^{1/2}$$

である．電子に対する波長は $1.2/E^{1/2}$ nm なので，H 原子の波長は電子の波長の$(m/M)^{1/2}$倍である．但し，ここで m は電子の質量．水素原子の質量は M/N_A なので，1.68×10^{-24} g=1.68×10^{-27} kg である．電子の質量は 9.1×10^{-31} kg なので，$(m/M)^{1/2}=2.34\times10^{-2}$ である．従って，これを電子の波長にかけると，H 原子の波長は $2.8\times10^{-2}/E^{1/2}$ nm となる.

問１１４　電子の波長は相対論的補正を考慮しない場合，$\lambda=(h^2/2meV)^{1/2}$ で表される．ここで h はプランク定数（6.6×10^{-34} J・s），m は電子の質量（9.1×10^{-31} kg），e は電子の電荷（1.6×10^{-19} C），V は加速電圧である．反射高速電子回折（RHEED）でよく使用される 15 kV の加速電圧における電子線の波長に近い値は次のうちどれか．1～5 の番号で答えなさい.

1. 0.0010 nm,　2. 0.010 nm,　3. 0.012 nm,　4. 0.10 nm,　5. 0.12 nm

解説：（基礎１１４）　　解答 2

基礎２の解説を参照.

ド・ブロイの式$p = h/\lambda$，および波数と波長との関係$k = 2\pi/\lambda$から$p = hk/2\pi$と書け，これをベクトルで書くと$\vec{p}=h\vec{k}/2\pi$となる．一方，エネルギーEと運動量pとの関係は$E = p^2/2m$であり，また加速電圧Vのときには$E = eV$（eは素電荷）と書けるので，

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2mE}\right)^{1/2} = \left(\frac{h^2}{2meV}\right)^{1/2}$$

プランク定数，電子の質量，素電荷の値を代入すると$\lambda = (150.4/V)^{1/2}$ [Å]となる．よって$E = 150$eV のときに$\lambda = 1$ Å，$E = 15$ keV で$\lambda = 0.1$ Å となる．数値はともかく，波長がエネルギー

の平方根に反比例することが重要.

問１１５　ド・ブロイによればすべての物質は波としての性質を持つ．中性子のド・ブロイ波長(λ nm)とエネルギー(E eV)の関係を表す式はどれか．1～5 の番号で答えなさい．ただし，相対論的な補正を考えないとする．また，プランク定数 h = 6.6×10^{-34} J・s，中性子の質量は 1.67×10^{-27} kg とする．

1. $\lambda = 2.8\times10^{-1}/E^{1/2}$,　2. $\lambda = 2.8\times10^{-3}/E$,　3. $\lambda = 2.8\times10^{-2}/E^{1/2}$,　4. $\lambda = 2.8\times10^{-3}/E^{1/2}$,
5. $\lambda = 2.8\times10^{-2}/E$

解説：（基礎１１５）　解答 3

基礎２の解説を参照.

基礎２の解説を参照すると，波長 λ と質量 m およびエネルギーE の関係は

$$\lambda = (h^2/2mE)^{1/2}$$

である．電子に対する波長は $1.2/E^{1/2}$ nm なので，中性子の波長は電子の波長の$(m/M)^{1/2}$倍である．但し，ここで m は電子の質量．中性子の質量は M/N_A なので，1.68×10^{-24} g = 1.68×10^{-27} kg である．また電子の質量は 9.1×10^{-31} kg なので，$(m/M)^{1/2}$ = 2.34×10^{-2} である．従って，これを電子の波長にかけると，He 原子の波長は $2.8\times10^{-2}/E^{1/2}$ nm となる．

問１１６　電子の波長は相対論的補正を考慮しない場合，$\lambda = (h^2/2meV)^{1/2}$ で表される．　h はプランク定数（6.6×10^{-34} J· s），m は電子の質量（9.1×10^{-31} kg），e は電子の電荷（1.6×10^{-19} C），V は加速電圧である．低速電子回折でよく使用される 150 V の加速電圧における電子線の波長に近い値は次のうちどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. 1.2 nm,　2. 1.0 nm,　3. 0.12 nm,　4. 0.10 nm,　5. 0.012 nm

解説：（基礎１１６）　解答 4

基礎２の解説を参照.

ド・ブロイの式$p = h/\lambda$，および波数と波長との関係$k = 2\pi/\lambda$から$p = hk/2\pi$と書け，これをベクトルで書くと$\vec{p}=h\vec{k}/2\pi$となる．一方，エネルギーEと運動量pとの関係は$E = p^2/2m$であり，また加速電圧Vのときには$E = eV$（eは素電荷）と書けるので，

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2mE}\right)^{1/2} = \left(\frac{h^2}{2meV}\right)^{1/2}$$

プランク定数，電子の質量，素電荷の値を代入すると$\lambda = (150.4/V)^{1/2}$ [Å]となる．よって$E = 150\text{eV}$ のときに$\lambda = 1$ Å，$E = 15$ keV で$\lambda = 0.1$ Å となる．数値はともかく，波長がエネルギーの平方根に反比例することが重要.

問１１７　下記の測定法のうち真空を必要とするものはどれか．適切な方法の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 赤外分光法（IR），(b) X 線光電子分光法（XPS），(c) 電子エネルギー損失分光法（EELS），(d) 低速電子回折法（LEED），(e) イオン散乱分光法（ISS），(f) 走査トンネル顕微鏡（STM）

1. (a) (b) (c),　2. (a) (e) (f),　3. (b) (c) (d) (e),　4. (c) (e) (f),　5. (d) (e) (f)

解説：（基礎１１７）　解答 3

基礎９７の解説も参照．

●赤外分光法(IR)：入力（プローブ），出力（信号）とも赤外光であるため，赤外光を吸収する媒質を除けば真空以外にいろいろな媒質中で測定可能である．

●X 線光電子分光法(XPS)：入力（プローブ）は X 線であるので真空である必要はないが，出力（信号）は放出された電子であり，その運動エネルギーを測定するためには放出電子の平均自由行程が測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．このような条件は真空中で達成される．

●電子エネルギー損失分光法(EELS)：入力（プローブ）および出力（信号）とも電子であり，試料に入射/散乱された電子の運動エネルギー損失を測定するため，その平均自由行程は測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．このような条件は真空中で達成される．

●低速電子回折法（LEED）：入力（プローブ）および出力（信号）とも低エネルギー電子であり，散乱回折された電子の放出方向と強度を記録するため，その平均自由行程は測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．多くの場合に高真空・超高真空中で観測される．

●イオン散乱分光法（ISS）：入力（プローブ）および出力（信号）ともイオンであり，試料に入射/散乱されたイオンの方向と運動エネルギーを測定するため，その平均自由行程は測定時の飛翔距離に比べて長くなければならない．このような条件は真空中で達成される．

●走査トンネル顕微鏡（STM）：導電性の探針と試料を数 nm 程度まで近づけ，その間に流れるトンネル電流を測定する．目的により雰囲気は真空である必要はなく，液体中でも測定が行われる．

問１１８　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

物質研究のプローブとして陽電子線を用いた場合，物質の屈折率は 1 より（　a　）ので，陽電子線は真空中よりも（　b　）角度で試料内部に入射する．陽電子が物質内部に入射すると，僅かではあるが物質内の平均内部ポテンシャル分だけ陽電子の運動エネルギーは（　c　）し，その結果，陽電子の波長は僅かに（　d　）なる．特に（　e　）入射視射角の反射高速陽電子回折では全反射効果が現れる．

1. (a) 大きい，　(b) 深い，　(c) 増加，　(d) 長く，　(e) 低い

2. (a) 小さい，　(b) 浅い，　(c) 減少，　(d) 短く，　(e) 高い
3. (a) 大きい，　(b) 浅い，　(c) 増加，　(d) 長く，　(e) 低い
4. (a) 小さい，　(b) 浅い，　(c) 減少，　(d) 長く，　(e) 低い
5. (a) 大きい，　(b) 深い，　(c) 増加，　(d) 短く，　(e) 低い

解説：（基礎１１８）　解答 4

正解を挿入した問題文が解説となる．

陽電子は運動エネルギーEにより波長λが決定される．物質中では平均内部ポテンシャルのため，陽電子の運動エネルギーは小さくなる．そのため波長は長くなり，従って屈折率n（$n=\lambda_{vac}/\lambda_{sample}$）は１より小さい．屈折率が 1 以下の場合，真空中から表面に入射する角度より試料内部に侵入する角度は小さくなる．ことに試料内部への入射角度がゼロとなるような真空中からの入射視射角（臨界角）以下では，陽電子線は全反射する．

問１１９　表面エネルギーに関する次の記述のうち，適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 表面エネルギーの高い基板表面上に，表面エネルギーの低い物質を吸着させると，吸着物質は薄く拡がって基板表面を覆う．
(b) はすの葉に水滴がつくと葉を濡らさずに丸まった水滴になるのは，はすの葉の表面エネルギーが水のそれより高いからである．
(c) 凸凹した表面は表面エネルギーが高いので，平らな表面になって表面エネルギーを減らす傾向がある．
(d) 結晶成長の様式は，基板や薄膜の表面エネルギーだけで決まり，基板温度や成長速度などキネティクス・パラメータには依存しない．
(e) 固体から新たに単位面積の表面を作り出すのに必要なエネルギーが表面エネルギーである．

1. (a) (b) (d),　2. (a) (c) (e),　3. (c) (d) (e),　4. (a) (d) (e),　5. (b) (c) (d)

解説：（基礎１１９）　解答 2

基礎 16 および 17 の解説を参照．

問１２０　次の記述のうち，適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) 屈折率 1.5 のガラス基板に，基板面法線方向から波長 500 nm の光を入射するとき，光の反射をゼロにするには，屈折率が 1.23，厚さ 150 nm の透明な反射防止膜をコーティングすればよい．
(b) 屈折率 1.5 のガラス基板に，波長 500 nm の光を入射するとき，ガラス基板面に平行な

偏光成分の反射率がゼロになるような入射角が存在する．

(c) 基板上に，膜厚 1 μm の金の薄膜があるとき，特定の波長（500 nm 付近）より短波長側の垂直入射光に対しては，反射率はほぼ 100 %となる．

(d) 基板上に，島状成長した金の薄膜があるとき，分光反射率は，島のサイズに依存して変化する．

(e) ガラス基板に，ITO 膜（透明導電膜）を 1 μm 成膜したところ，近赤外線が反射されるようになった．

1. (a) (c),　2. (a) (e),　3. (b) (c),　4. (b) (d),　5. (d) (e)

解説：（基礎１２０）　解答 5

準備中

問１２１　次の記述のうち，適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

(a) Si ナノ粒子において，明確な量子サイズ効果が観測されるのは，粒径が 3 nm 以上の場合である．

(b) 有機半導体薄膜では，誘電率が小さいため，光照射により励起された電子正孔対は，クーロン力の束縛を逃れられず，中性の励起子として移動することが多い．

(c) 薄膜の電気抵抗を測定する場合，電極は 6 箇所必要である．

(d) 同じ不純物添加濃度では，結晶質シリコンのほうが，非晶質シリコンより電気抵抗が大きい．

(e) GaAs 薄膜内での電子の平均自由行程は，0.1 μm程度であり，膜厚がこれより薄くなると電気抵抗は急激に上昇する．

1. (a) (d) ,　2. (b) (c) ,　3. (b) (d) ,　4. (b) (e) ,　5. (d) (e)

解説：（基礎１２１）　解答 4

基礎９５の解説を参照．

●非晶質シリコン：非晶質シリコンではキャリアの移動度が結晶シリコンに比べて小さいので，同じキャリア濃度のとき電気抵抗は大きくなる．

●電気抵抗の測定：電気抵抗の測定では一般に 4 端子（電流端子 2，電圧端子 2）が必要である．電極および導線の抵抗が試料の抵抗に比べて無視できるほど小さいときには 2 端子でも測定可能である．

●量子サイズ効果と粒径：ナノ微粒子が一辺 a の立方体と考える．この中で生じる基底状態の波長は$\lambda=2a$，運動エネルギーは$\varepsilon = (\hbar^2/2m)(2\pi/\lambda)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2) = 3(\hbar^2/2m)(2\pi/2a)^2$ で表される．基底状態の直上の定常状態の波長とエネルギーは，$\lambda = a$ および$\varepsilon = (\hbar^2/2m)(2\pi/\lambda)^2(4+1+1)$

$= 6(\hbar^2/2m)(2\pi/2a)^2$．このエネルギー差$\Delta\varepsilon = 3(\hbar^2/2m)(2\pi/2a)^2$が熱エネルギー$k_BT$より大きければ量子サイズ効果が観測される可能性がある．$k_BT > 3(\hbar^2/2m)(2\pi/2a)^2$
シリコンの伝導帯を考える．電子の有効質量は$m^*=0.25\ m_0$（m_0は自由電子の質量）であるから，300K でこの条件を満たすナノ粒子のサイズは，約 20 nm である．

問１２２　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

（　a　）の関係式で表されている電子の波動性は（　b　）や G. P. トムソンらの結晶による（　c　）の実験で実証された．格子面間隔 d が既知の結晶により（　d　）の式（　e　）から角度 θ を測定することによって電子線の波長 λ を求めることができる．

1. (a) アインシュタイン，(b) ダビッソン，(c) 光電効果，(d) ブラッグ，(e) $2d\sin\theta = n\lambda$
2. (a) ブラッグ，(b) 菊池正史，(c) X 線回折，(d) ラウエ，(e) $2d\sin\theta = n\lambda$
3. (a) ド・ブロイ，(b) 菊池正史，(c) 電子回折，(d) コンプトン，(e) $E=h\nu$
4. (a) アインシュタイン，(b) 菊池正史，(c) 光電効果，(d) コンプトン，(e) $E=h\nu$
5. (a) ド・ブロイ，(b) ダビッソン，(c) 電子回折，(d) ブラッグ，(e) $2d\sin\theta = n\lambda$

解説：（基礎１２２）　解答 5

正解を挿入した問題文が解説となる．

物質波，ドブロイは，基礎 1 の解説を参照．

電子の波動性　G.P.Thomson は X 線におけるデバイ-シェラー法を応用して電子の波動性を実証した（1927）．また Davisson & Germer は低エネルギーの電子回折の観察を行い電子の波動性を直接的に実証した（1928）．

問１２３　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

J. J. トムソンによって電子の（　a　）が測定され，さらに（　b　）によって電子の電荷自体が測定されることによって，電子が一定の電荷と質量をもつ粒子であることが示された．一方，ダビッソンや（　c　）らが，結晶による（　d　）の現象によって電子の波動性を示した．光の波動性は（　e　）の二重スリットの干渉実験によって示されていたが，光の粒子性は光電効果の実験で実証された．

1. (a) 比電荷，(b) ミリカン，(c) G. P. トムソン，(d) 電子回折，(e) ヤング
2. (a) 質量，(b) ミリカン，(c) ジャーマー，(d) 電子回折，(e) G. P. トムソン
3. (a) スピン，(b) ラウエ，(c) 菊池正史，(d) 光電効果，(e) フック
4. (a) 比電荷，(b) ケルビン，(c) G. P. トムソン，(d) 光電効果，(e) ヤング

5. (a) 質量,　(b) リチャードソン,　(c) ケルビン,　(d) 反射,　(e) ニュートン

解説：（基礎１２３）　解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる．

●比電荷：荷電粒子の電荷量と質量の比であり，電磁場による荷電粒子の軌道の曲りから測定される．電子の比電荷は 1.758820×10^{7} C/kg.

●電子の電荷量：R.A.Millikan は油滴の実験により精密な電子の電荷量を求めた（1909-1913）．現在知られている電子電荷の値は　1.602177×10^{-19} C.

●電子の波動性：G.P.Thomson は X 線におけるデバイ-シェラー法を応用して電子の波動性を実証した（1927）．Davisson & Germer は低エネルギーの電子回折の観察を行い電子の波動性の直接的実証した（1928）．

問１２４　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

（　a　）成長においては，基板と（　a　）薄膜の（　b　）を一致させる必要がある．（　b　）が一致しない場合，結晶中には（　c　）が蓄積され，熱力学的にも不安定になり，（　d　）転位が導入される（　e　）が存在することが知られている．

1. (a) アモルファス,　(b) 熱膨張係数, (c) 結合エネルギー,　(d) 貫通,　(e) 限界膜厚
2. (a) エピタキシャル,　(b) 格子定数,　(c) 歪エネルギー,　(d) 貫通,　(e) 臨界膜厚
3. (a) アモルファス,　(b) 熱膨張係数, (c) 結合エネルギー,　(d) 貫通,　(e) 限界膜厚
4. (a) エピタキシャル,　(b) 格子定数,　(c) 歪エネルギー,　(d) ミスフィット,　(e) 臨界膜厚
5. (a) エピタキシャル,　(b) 弾性定数,　(c) 歪エネルギー,　(d) ミスフィット,　(e) 限界膜厚

解説：（基礎１２４）　解答 4

正解を挿入した問題文が解説となる．　参考：基礎１７の解説

ミスフィット転位：基板結晶上に薄膜がエピタキシャル成長する場合，基板原子配列に整合するように薄膜を構成する原子が積層するが，本来安定な原子間隔と異なるので界面平行方向に引っぱりまたは圧縮されて歪エネルギーを蓄積する．しかし薄膜の積層が進むと歪エネルギーが大きくなり，転位を形成してその部分に歪みを集中して他の部分は本来の安定な原子間隔となることにより系全体が安定化するときに形成される転位．ミスフィット転位が形成される膜厚を臨界膜厚という．

問１２５　次の文章中の (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

薄膜が下地の結晶に対して一定の方位関係を持ちながら成長する場合，（　a　）薄膜という．基板と薄膜が同じ物質である場合を（　b　）成長，異なる物質の場合を（　c　）成長と呼ぶ．また，（　a　）薄膜を多数積層し，組成と結晶周期を人為的に制御して作製した結晶を（　d　）格子と呼ぶ．（　a　）成長を行うためには（　e　）の値が近い結晶を選ぶと良い．

1. (a) エピタキシャル，(b) ホモ，　(c) ヘテロ，　(d) 人工，　(e) 格子定数
2. (a) エピタキシャル，(b) ヘテロ，(c) ホモ，　(d) 自然，　(e) 格子定数
3. (a) アモルファス，　(b) ヘテロ　(c) ホモ，　(d) 人工，　(e) 格子定数
4. (a) エピタキシャル，(b) ホモ，　(c) ヘテロ，　(d) 人工，　(e) 熱膨張係数
5. (a) アモルファス，　(b) ホモ，　(c) ヘテロ，　(d) 自然，　(e) 熱膨張係数

解説：（基礎１２５）　　解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる．

●ホモ成長：基板（下地）結晶とその上に積層される薄膜が同一物質の場合，両者とも格子定数は同じなので薄膜に歪みエネルギーは蓄積されにくいため，良好なエピタキシャル薄膜が得られる．基板表面の汚染などにより良好な薄膜成長が行われないことがある．

●ヘテロ成長：基板（下地）結晶とその上に積層される薄膜が異なる物質の場合，一般に両者の格子定数は異なるので薄膜内に歪みエネルギーが蓄積される．歪みエネルギーの蓄積が大きくなるとミスフィット転位が発生して歪みを緩和する．格子定数の差が小さい（例えば数%以下）場合，歪みエネルギーの蓄積は遅く，薄膜は基板結晶と一定の方位関係を持った結晶として成長する．

問１２６　次の文章中の (a)〜(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1〜5 の番号で答えなさい．

X 線を物質に照射すると（　a　）によって散乱される．その散乱メカニズムは，（　b　）と（　c　）がある．（　b　）は，電磁波である X 線の振動電場により電子が振動することによって，同じ周波数の X 線を再放射する．これが散乱 X 線となる．この現象はマクスウェル方程式で記述され，X 線の（　d　）を示している．一方，（　c　）は，X 線が電子と弾性衝突することによって，電子にエネルギーと運動量を受け渡すために，入射 X 線の振動数と異なる散乱 X 線が生じる．これは X 線の（　e　）を示す現象である．

1. (a) 原子核，　(b) ラザフォード散乱，(c) ブラッグ散乱，　(d) 透過性，　(e) 遮蔽性
2. (a) 電子，　(b) トムソン散乱，　(c) コンプトン散乱，　(d) 波動性，　(e) 粒子性
3. (a) 結晶格子，(b) トムソン散乱，　(c) コンプトン散乱，　(d) 波動性，　(e) 粒子性
4. (a) 原子核，　(b) ラザフォード散乱，(c) トムソン散乱，　(d) 粒子性，　(e) 波動性

5. (a) 電子,　　(b) コンプトン散乱,　　(c) ラザフォード散乱,　(d) 粒子性,　(e) 波動性

解説：（基礎１２６）　　解答 2

参考：基礎１２７の解説

・トムソン散乱：X 線は電磁波であるのでその振動電界により電荷を持つ粒子を加速する．電界 E による電荷 e，質量 m の粒子の加速度は eE/m で表され，質量の小さい粒子すなわち電子で加速度は大きく，X 線の散乱はほとんど電子によって生じる．Maxwell 方程式によれば荷電粒子が加速されると電磁波が放出される．この電磁波は入射電磁波と同じ振動数を持ち，X 線は弾性散乱されることになる（Thomson 散乱）．

$\boldsymbol{r}=0$ に存在する点電荷 e に波数 $\boldsymbol{k}_0$ の電磁波が平面波として入射するとき $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}$ における電磁波は，$|\boldsymbol{k}_0|=k$ として，

$$\Phi(\boldsymbol{R})=\exp(i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{R})-\mathrm{A}(1/R)\exp(ikR)$$

であり，第二項が散乱波 $\Phi(\boldsymbol{R})$ である．入射電磁波に偏りがない場合

$$\mathrm{A}=(e^2/mc^2)^2(1+\cos^2\theta)/2$$

である．

●コンプトン散乱：エネルギーの高い X 線光子が電子によって散乱される場合，通常 X 線の運動量の一部を電子に与えて異なったエネルギーの X 線光子と反跳電子が発生する．原点に静止した電子（質量 m）にエネルギー $h\nu$（運動量 $h\nu/c$，h は Planch 定数，ν は振動数，c は光速度）の X 線光子が入射する．（z 方向）X 線光子は入射光子から θ の角度の方向に散乱されてエネルギー $h\nu_1$ となり，電子は入射光子から ϕ の角度に散乱されて速度 u を得る．このとき電子のエネルギーは $E_1=mc^2/(1-(u/c)^2)^{1/2}-mc^2$，運動量は $p_1=mu/(1-(u/c)^2)^{1/2}$ である．

散乱前後のエネルギー保存の式は　$h\nu=h\nu_1+E_1=h\nu_1+mc^2/(1-(u/c)^2)^{1/2}-mc^2$

散乱前後の運動量保存の式は，入射光子の方向（z 方向）で

$$h\nu/c=(h\nu_1/c)\cos\theta+p_1\cos\phi,$$

入射光子に垂直方向では

$$0=(h\nu_1/c)\sin\theta+p_1\sin\phi$$

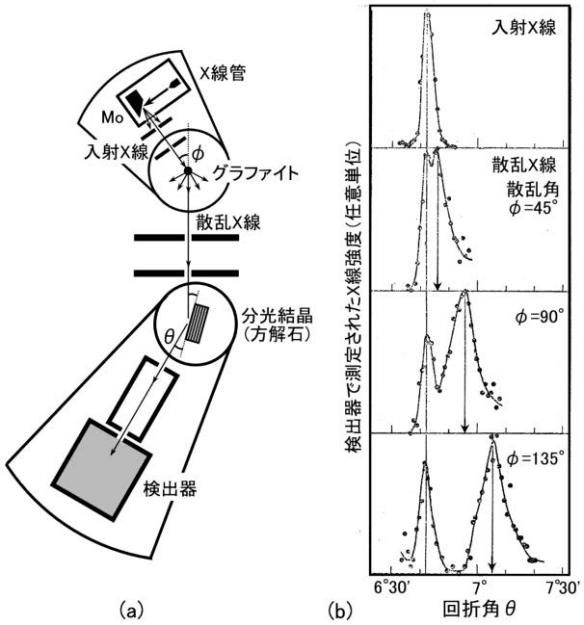
となる．これより ϕ および $(1-(u/c)^2)^{1/2}$ を消去すると

$$\lambda_1=(1/h\nu_1)=(1/h\nu)+(1/mc)(1-\cos\theta)$$

を得る．

つまり，前方（$\phi=0°$）に散乱されたX線のみ波長が変わらないが，他の角度に散乱されたX線は必ず波長が長くなる．すなわちX線はエネルギーを失う．これをコンプトン散乱といい，X線の粒子性の証拠となった．

右図(a)はコンプトンの実験の模式図である．X線管から発生させたX線をグラファイトに照射し，角度ϕ方向に散乱されたX線をスリットで取り出して分光結晶（方解石）に当て，ブラッグ反射を利用して分光した．その結果が図(b)である．入射X線を分光結晶に直接入れた回折角($\theta = 6^\circ\ 69'$)から入射X線の波長λ = 0.708Åとわかる．散乱角ϕが大きくなるにつれて回折角の大きいところにピークが観察される．これがコンプトンの公式から導かれる波長λ'の散乱X線である．一方，散乱角によらずに回折角$\theta = 6^\circ\ 69'$にピークが観察されているが，これは，トムソン散乱によるピークである．このように，波動性を示すトムソン散乱と粒子性を示すコンプトン散乱の両方が同時に起こっている．アインシュタインが提唱した光量子仮説をこの実験で実証して，コンプトンは1927年のノーベル物理学賞を受賞している．



●ラザフォード散乱：クーロンポテンシャルによる荷電粒子の散乱．（クーロン散乱）歴史的には，原子によるα粒子線の散乱において背面散乱領域（散乱角＞90°）にも散乱α線が観測され，原子の中心に局在する正電荷（原子核）による散乱として説明された．微分散乱断面積は，入射粒子の速度の４乗の逆数に比例する．また，散乱イオンのエネルギーは，対象原子（核）の質量及び 試料表面からの深さにより異なるので，深さ方向の試料の元素組成を得ることができる．これをラザフォード後方散乱法（RBS）という．

原子核の正電荷を Ze，入射粒子の電荷を ze，質量を m，初速度を u，散乱角を θ として，微分散乱断面積は　$d\sigma/d\Omega = Z^2z^2e^4/4m^2u^4\sin^4(\theta/2)$　で表される．

問１２７ 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

X 線は，個々の原子の電子によって散乱されるので，（　a　）が大きい原子ほど X 線散乱能は高い．その原子の散乱能を定量的に表すの量が（　b　）である．結晶の単位胞に複数個の原子が存在しているとき，各原子からの散乱 X 線が干渉するので，それらの散乱 X 線を位相まで含めて足しあわせることによって，単位胞からの散乱 X 線を計算できる．それを表す量が（　c　）である．結晶は，単位胞が規則的に多数積み重なったものとみなせるが，各単位胞からの散乱 X 線も干渉するので，ここでも位相まで含めて散乱 X 線を足し合わせる必要がある．その効果は（　d　）で表され，その結果，整数の指数のみに回折波の強度が出ることになる．これらをすべて考え合わせると回折スポットの強度が計算できるが，位相が打ち消しあうことで（　c　）がゼロとなる（　e　）のために，回折信号が観測されない指数もある．

1. (a) 原子番号，(b) 原子散乱因子，　(c) 結晶構造因子，(d) ラウエの回折関数，(e) 消滅則
2. (a) 質量数，(b) 原子散乱断面積，(c) 結晶散乱断面積，(d) ブラッグの回折関数，(e) 二重回折
3. (a) 中性子数，(b) 原子散乱断面積，(c) 結晶構造因子，(d) ガウス関数，(e) X 線回折
4. (a) 原子番号，(b) 原子散乱因子，(c) 結晶構造因子，(d) ローレンツ関数，(e) 消滅則
5. (a) 質量数，(b) 原子散乱断面積，(c) 結晶構造因子，(d) ラウエの回折関数，(e) X 線回折

解説：（基礎１２７）　解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる．

X 線は電磁波であるのでその振動電界により電荷を持つ粒子を加速する．電界 E による電荷 q 質量 m の粒子の加速度は qE/m で表され，質量の小さい粒子すなわち電子で加速度は大きい X 線の散乱はほとんど電子によって生じる．Mzxwell 方程式によれば荷電粒子が加速されると電磁波が放出される．この電磁波は入射電磁波と同じ振動数を持ち，X 線は弾性散乱されることになる．（Thomson 散乱）

$\boldsymbol{r}=0$ に存在する点電荷 e に波数 $\boldsymbol{k}_0$ の電磁波が平面波として入射するとき $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}$ における電磁波は，（$|\boldsymbol{k}_0|=k$）

$$\Phi(\boldsymbol{R})=\exp(i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{R})-\mathrm{A}(1/R)\exp(ikR)$$

であり，第二項が散乱波 $\Phi(\boldsymbol{R})$である．入射電磁波に偏りがない場合　$\mathrm{A}=(e^2/mc^2)^2(1+\cos^2\theta)/2$ である．

原子のよる X 線の散乱波は原子内の電子による散乱波の重ね合わせとなる．原子による X 線の散乱能を定量的に表すものは原子散乱因子であり，原子の核外電子数（原子番号 Z）にほぼ比例する．

原子核を原点とする原子内位置を $\boldsymbol{r}_a'$，電子数密度を $\rho_a(\boldsymbol{r}_a')$として原子による散乱波 $\Phi_a(\boldsymbol{R})$は（$|\boldsymbol{r}_a'|<<|\boldsymbol{R}|$）

$$\Phi_a(\boldsymbol{R})=-\mathrm{A}\int d\boldsymbol{r}_a'(1/|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}_a'|)\exp(ik|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}_a'|)\rho_a(\boldsymbol{r}_a')\exp(i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_a')$$

ここで観測点 $\boldsymbol{R}$ は十分遠方にある（$|\boldsymbol{r}_a'|<<|\boldsymbol{R}|$）として近似すると，$|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}_a'|\approx R$，$k|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}_a'|=k\sqrt{(\boldsymbol{R}^2-2\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{r}_a'+\boldsymbol{r}_a'^2)}\approx kR-k(\boldsymbol{R}/R)\cdot\boldsymbol{r}_a'=kR-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_a'$ となるので（Fraunhofer 近似）($\boldsymbol{k}$ は $\boldsymbol{R}$ 方向の散乱波の波数ベクトル)

$$\Phi_a(\boldsymbol{R})\approx-\mathrm{A}(1/R)\exp(ikR)\int d\boldsymbol{r}_a'\,\rho_a(\boldsymbol{r}_a')\exp(i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}_a')=-\mathrm{A}(1/R)\exp(ikR)f_a$$

f_a は原子 a による入射波の散乱振幅であり原子散乱因子（Atomic Scattering Factor, Form Factor）と呼ばれる．

結晶は単位胞の積み重なりで構成され，また単位胞は複数の原子を含むので散乱波はすべての原子からの散乱波の重ね合わせとなる．結晶は単位胞の繰り返しであるから，まず単位胞中の原子による散乱波の重ね合わせを考え，そのうえですべての単位胞による散乱波の和をとればよい．$\boldsymbol{k}$ を散乱波の波数ベクトル，$\boldsymbol{k}_0$ を入射波の波数ベクトル，$\boldsymbol{R}$ を結晶内の点を原点とする観測点の位置ベクトル，$\boldsymbol{r}_c$ を結晶内部の位置ベクトル，$d\boldsymbol{r}_c\,\rho(\boldsymbol{r}_c)$を $\boldsymbol{r}_c$ における電子数として，結晶全体からの散乱波は

$$\Phi(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=-\mathrm{A}(1|R)\int d\boldsymbol{r}_c\,\rho(\boldsymbol{r}_c)\exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}_c]$$

$$=-\mathrm{A}(1/R)\Sigma_j\exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{R}_j]\,\Sigma_n\exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}_n]\int d\boldsymbol{r}_n'\,\rho(\boldsymbol{r}_n')\exp[i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}_n']$$

（$\boldsymbol{r}_c=\boldsymbol{R}_j+\boldsymbol{r}_n+\boldsymbol{r}_n'$， $\boldsymbol{R}_j$は j 番目の単位胞の位置，$\boldsymbol{r}_n$は単位胞中の n 番目の原子位置，$\boldsymbol{r}_n'$は n 番目の原子位置を中心とした電子の位置である．また$\rho(\boldsymbol{r}_n')$は n 番目の原子の電子密度分布である．）

$$= -A(1/R)\, S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot \Sigma_n \exp[i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot \boldsymbol{r}_n]\, f_n = -A(1/R)\, S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot F(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)$$

ここで結晶外形因子 $S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=\Sigma_j \exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot \boldsymbol{R}_j]$，結晶構造因子 $F(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)= \Sigma_n \exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot \boldsymbol{r}_n]\, f_n$，$f_n= \int d\boldsymbol{r}_n'\, \rho(\boldsymbol{r}_n')\exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot \boldsymbol{r}_n']$である．このとき散乱波の強度は，$I(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=|\Phi(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)|^2= |A|^2(1/R)^2\, |S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)|^2\cdot |F(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)|^2$ である．

散乱波が観測されるのは結晶外形因子 $S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)$ および結晶構造因子 $F(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)$ （Structure Factor）がゼロでない場合であり，殊に$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot \boldsymbol{R}_j$が 2πの整数の場合（$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)= \boldsymbol{K}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$の場合：$\boldsymbol{K}$は逆格子ベクトル）には結晶外形因子は結晶中の単位胞の数と等しくなり非常に大きくなって，鋭い回折として観測される．回折線の強度は $I(hkl)=|\Phi(hkl)|^2= |A|^2(1/R)^2\, |S(hkl)|^2\cdot |F(hkl)|^2$ となる．しかし結晶構造因子$|F(hkl)|$は単位胞中の原子の配置によってゼロとなることがあり，このとき回折は観測されない．これを消滅則という．

結晶が無限の広がりを持っていれば回折線に広がりはないが，有限の大きさであるため回折条件から少しはずれた $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=\boldsymbol{K}+\Delta\boldsymbol{K}= (h+x)\boldsymbol{a}^*+(k+y)\boldsymbol{b}^*+(l+z)\boldsymbol{c}^*$ においても散乱波が観測される．（$\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_0=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$）

$$S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)= \Sigma_j \exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot (\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_0)]= \Sigma_j \exp[-i(\boldsymbol{K}+\Delta\boldsymbol{K})\cdot (\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_0)]= \Sigma_j \exp[-i\Delta\boldsymbol{K}\cdot (\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_0)]$$

$$= \Sigma_u \Sigma_v \Sigma_w \exp[-i2\pi(xu+yv+zw)]$$

$$=[(1-\exp(-2\pi ixL)) /(1-\exp(-2\pi ix))]\cdot[(1-\exp(-2\pi iyM))/(1-\exp(-2\pi iy))]\cdot[(1-\exp(-2\pi izN))/(1-\exp(-2\pi iz))]$$

（L×M×N 個の単位胞からなる平行六面体の結晶の場合）

$$=\exp(-\pi ixL)/\exp(-\pi ix)\, [\sin(\pi xL)/\pi x]\cdot \exp(-\pi iyM)/\exp(-\pi iy)\, [\sin(\pi yM)/\pi y]$$
$$\cdot \exp(-\pi izN)/\exp(-\pi iz)\, [\sin(\pi zN)/\pi z] \quad (S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0= \boldsymbol{K})=LMN)$$

このとき結晶外形因子の絶対値の二乗は $|S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0= \boldsymbol{K}+\Delta\boldsymbol{K})|^2=[\sin(\pi xL)/\pi x]^2\cdot[\sin(\pi yM)/\pi y]^2\cdot[\sin(\pi zN)/\pi z]^2$ であり，Laue の回折関数となる．$|S|^2$ の最初の零点は $\boldsymbol{a}^*$軸方向で $x=1/L$ であり，回折線の広がりは結晶粒の大きさに反比例する．

- ローレンツ関数：結晶が大きい場合，回折線の形状（結晶外形因子$|S(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0|^2)$はローレンツ関数に近づく．
- ガウス関数：大きさに分布のある多数の微小な結晶から回折が生じる場合，回折線の形状はガウス関数で表される．

問１２８　次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

金属内の電子を外に取り出す方法として，（　a　），（　b　），（　c　），（　d　）の４つがある．仕事関数より大きな運動エネルギーを電子が得て外に飛び出して来るのが前者３つであり，最後の一つはトンネル効果によって電子が外に出てくる．（　a　）で得られる電子の数と金属の温度との関係はリチャードソンの式で記述される．（　b　）で得られる電子のエネルギーはアインシュタインの光量子理論を利用して求められる．（　c　）の電子は，物質に高エネルギーの電子やイオンを照射して得られる．（　d　）の方法で得られる電子線は（　a　）の方法の

電子線より（　e　）に優れている.

1. (a) 熱電子放出,　(b) 光電子放出,（c) ２次電子放出,　(d) エキソ電子放出,　(e) 連続性
2. (a) 電界電子放出,（b) 熱電子放出,（c) ２次電子放出,　(d) 蛍光電子放出,　(e) 指向性
3. (a) 弾道電子放出,（b) エキソ電子放出,（c) 散乱電子放出,（d) 蛍光電子放出,　(e) 指向性
4. (a) 熱電子放出,　(b) 光電子放出,（c) ２次電子放出,　(d) 電界電子放出,　(e) 単色性
5. (a) 光電子放出,　(b) 熱電子放出,　(c) ２次電子放出,　(d) 電界電子放出,　(e) 単色性

解説：（基礎１２８）　　解答４

基礎４２および１０９の解説を参照.