

固体表面への固体多層吸着 III

渡辺 丕 俊

(平成元年 9 月 22 日受理)

Multilayer Solid Adsorption on a Solid Substrate III

Hirotooshi WATANABE

(Received September 22, 1989)

緒 言

格子ガスモデルの計算法を用いて、グラファイト表面格子に不活性ガスが層状に整合的に吸着する問題を調べる。平均場近似の範囲内で、グラファイトと吸着原子間のポテンシャルの強さの変化がどのように吸着相に反映するかを知る。

1. 序

最近、走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) 等の新しい実験法の発達から、固体表面の原子レベルのミクロな映像が得られるようになり、その研究は飛躍的に進歩している。表面は 2 次元構造と 3 次元構造の境界にあたる。表面に吸着する物体の構造そのものも対称性の束縛が緩いので大変複雑になりうる。性質の理解は難しくなる反面、複雑な特性を持った新しい物質を創造する可能性を持っていることになる。最近ではこの複雑な性質を理解するため、計算機を使っての少数粒子系のシミュレーション実験が盛んに行われ多数の研究が発表されている。多層吸着の問題に関しても計算機シミュレーションが行われている^{1) 2)}。しかしポテンシャルその他のいろいろな変化に対しての計算は膨大になるという難点がある。この論文では簡単な平均場近似^{3) 4)}で表面多層吸着の問題がどの程度理解できるかを調べることを目的とする。*

前の論文⁵⁾では(以下論文 I とする)格子ガスモデルを平均場近似で計算する方法を用いて、固体表面に原子が層状に吸着する問題の扱い方について述べた。次の論文⁶⁾においては(以下論文 II とする)グラファイトの

教養部

[0001] 面上に不活性ガスとして Kr と Xe の原子が整合的に吸着する場合を考え、それらがどのような吸着の仕方をするかを計算した。その際 1 層目をあまり特別扱いせず、固体表面からのポテンシャルの強さは表面からの距離の 3 乗に反比例する形でとった。これは C. Ebner⁴⁾の扱いに近い。その結果ある温度と圧力の領域では層の形成が逐次的に起きず、これまでの他の論文³⁾とはかなり異なった相図を得た。

論文 I にもある通り、実際にはグラファイト表面の 1 層目の近くの吸着子へのポテンシャルをグラファイトからの距離の 3 乗に反比例する形で表すことは適当でない。本論文では改めてこの事を考えることによりどの様な表面吸着相が現れるか調べる。続いての第 2 章では計算に用いられる式とポテンシャルのパラメーターについて整理し、計算の結果についてのまとめを第 3 章で行う。

2. 平均場近似とポテンシャル

固体表面に吸着する原子を格子ガスモデルにより平均場近似で扱う方法については論文 I⁵⁾で述べた通りであるが、本論文に使われる変数を主に結果だけを以下に表わす。固体表面の層の番号 n そこの位置の番号を i とし、吸着した原子の存在をオペレーター s_i^n で表す。 s_i^n は 0 か 1 の値をとる。吸着原子間の相互作用を $u(ni, n'i')$ 第 n 層の原子への下地の固体からのポテンシャルを $V(n)$ とするとハミルトニアンは次のようになる。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,i \\ n',i'}} u(ni, n'i') s_i^n s_{i'}^{n'} + \sum_{n,i} V(n) s_i^n \quad (2.1)$$

N を各層内の格子点の数とし s_i^n の平均を

$$x_n = \sum_i \langle s_i^n \rangle / N \quad (2.2)$$

として平均場近似を行う。吸着層間のポテンシャルの和を

$$g(n-n') = \sum_{i'} u(ni, n'i') \quad (2.3)$$

μ はケミカル・ポテンシャル、 $\beta = 1/kT$ とすると、

$$x_n = 1 / (1 + \exp \beta (\sum_{n'} g(n-n') x_{n'} + V_{(n)} - \mu)) \quad (2.4)$$

である。表面より十分に遠い層では $V = 0$ としてその密度 x_∞ は

$$x_\infty = 1 / (1 + \exp \beta (g x_\infty - \mu)) \quad (2.5)$$

である。ただし

$$g = g(0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} g(m) \quad (2.6)$$

である。

また被覆率 θ は次のように定義する。

$$\theta = \sum_n \frac{x_n - x_\infty}{2} \quad (2.7)$$

また圧力 P はケミカル・ポテンシャルとの関係からバルクの飽和蒸気圧を P_0 として

$$\mu' = \mu - \left\{ \frac{g(0)}{2} + g(1) \right\} \quad (2.8)$$

とすると、次の関係がある。

$$P/P_0 = \exp(\beta \mu') \quad (2.9)$$

以上の関係式を逐次近似で数値的に解き、そのうちで平均場近似の自由エネルギーが最小の解を選ぶ。

(2.1) 式のポテンシャルの大きさ u と V は論文 II のようにグラファイトの表面に、不活性ガスである Kr および Xe がグラファイト表面の原子構造と整合的に $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造で吸着する場合を考えて決める。2つおきのグラファイトの六角構造の中心上に1つの原子が整合的に吸着することになる。2層目以降においてもその下の層の三角格子の中心上に原子が吸着するものとした。実際は層が十分に厚くなると吸着原子のみからなる固体の構造に本来近づいていくべきものである。吸着した原子による三角格子の一辺の長さはグラファイトの構造により $a = 4.26 \text{ \AA}$ である。吸着原子間のポテンシャル $u(r)$ は、次のように Lennard-Jones の型とし、同一吸着面内の原子間ポテンシャルは最近接原子間だけを考えた。

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.10)$$

同様にして吸着原子に対し上と下との層よりの力は上下の最近接にある原子からのみ働くとし、各層の層間距

離 h は層間のポテンシャルが最小になるように求めた。

1番目の層の位置座標 z_1 は M. Cole ら⁷⁾⁸⁾の結果を使う。従って n 番目の吸着層の固体表面からの距離 z_n は次のようになる。

$$z_n = z_1 + h(n-1) \quad (2.11)$$

またグラファイトからの吸着原子へのポテンシャル $V_{(n)}$ は表面の第1層では M. Cole ら⁷⁾⁸⁾の値を用いた。また2層目以上の吸着原子に対してはグラファイト表面からの距離を z とした時、

$$V(z) = -C_3/z^3 \quad (2.12)$$

とした。Kr と Xe における $V(1)$ と C_3 の値を表にした。それ以外のパラメータの値は論文 II と同様である。論文 II ではどの吸着層の原子に働く下地からのポテンシャルにも (2.12) 式を用いている。

その場合は第1層への下地からのポテンシャルはおおよそ半分の強さに弱まっていることになり、ある温度領域では第2層からの吸着が始まるような特別な相図が現れる結果となった。

3. 相図とまとめ

前章で述べた式を用いて数値的に各層における吸着の計算をした。前の論文 II や de Oliveira ら³⁾ と同様の方法を用いた。つまり第20層目からは下地のグラファイトからのポテンシャルの影響は全く無く、吸着子のみによるポテンシャルで固体の層ができていとし、各温度と各ケミカル・ポテンシャルごとにどの層までが占有されているかの初期条件を与えて、値が充分収束するまで占有率 x_n を逐次的に求め、自由エネルギーが最小になるものを選択した。こうして得られた結果を、温度は $\tilde{T} = T/k\epsilon$ ケミカル・ポテンシャルは $\tilde{\mu} = \mu/\epsilon$ によりそれぞれをスケールして図に表した。

図1と図2はそれぞれ Kr と Xe について温度とケミカル・ポテンシャルを変えたときにどのような吸着層が現れるかを示したものである。実線上では初期条件により自由エネルギーの値が異なり、一次の相転移が起きる。図から判るとおり、低温領域では低次から高次へと層が順次出来ていく。しかし論文 II においては、ある温度範囲で第2層からの吸着が起きる場合があった。これは第1層のポテンシャルを $1/z^3$ に比例して取ったことに因る事が明らかである。C. Ebner の論文⁴⁾ において下地のポテンシャルが弱い場合に thin-thick の相転移が起きることを示しているのと傾向が一致している。(2.

5) 式から下地の存在していないときの平均場近似での転移温度は $T_c = g/4k$ であることがわかる。二次元では $T_{2c} = g(0)/4k$ 、三次元の場合は $T_{3c} = g/4k$ である。この値は Kr では $\tilde{T}_{2c} = 1.36$, $\tilde{T}_{3c} = 2.86$, Xe では $\tilde{T}_{2c} = 1.46$, $\tilde{T}_{3c} = 2.96$ である。

図から判るとおり \tilde{T}_{2c} は Kr 及び Xe において第1層の形成の臨界温度よりは少し上となる。しかしどの層の転移温度もほぼ \tilde{T}_{2c} と \tilde{T}_{3c} の間にあることが分かる。

図3から図5までは Kr の吸着相の 0.5, 1.0, 1.5 の温度におけるケミカル・ポテンシャルの変化に対する被覆率を表した。図6から図8までは同様に 0.5, 1.2, 1.6

の温度における Xe の被覆率である。高温になると被覆率が緩やかな増加となっている。

図9は Kr の場合に温度変化にともないどの様な被覆率がとられるかの値の範囲を表したものである。Xe の場合もほぼ同様の相図となる。図に示した温度領域では C. Ebner の論文⁴⁾で下地のポテンシャルが弱い場合のような、明らかな thin-thick 相転移は見られない。

これらの表面相の傾向は、ほぼこれまでの研究と同じ結果が得られたといえるが、吸着原子間や、吸着原子とグラファイトとのポテンシャルの違いにより起きる幾つかの興味深い点を知ることができた。

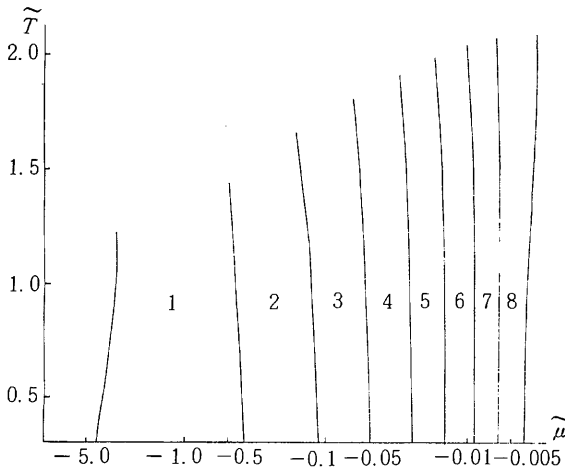


図1 Krの相図。温度とケミカルポテンシャルの変化に対するもの

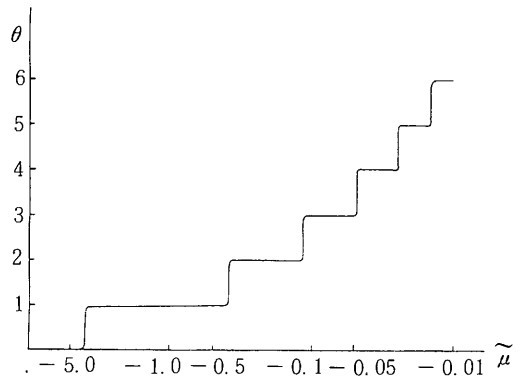


図3. Krの $\tilde{T} = 0.5$ における等温曲線.

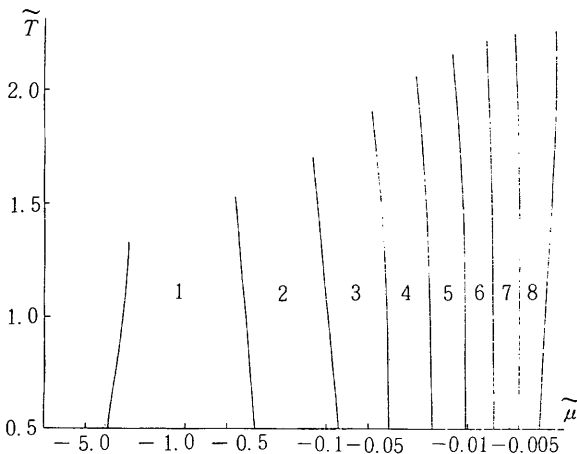


図2. Xeの温度とケミカルポテンシャルの変化に対する相図.

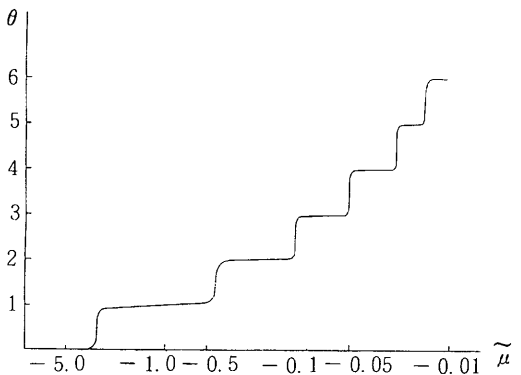


図4. Krの $\tilde{T} = 1.0$ における等温曲線.

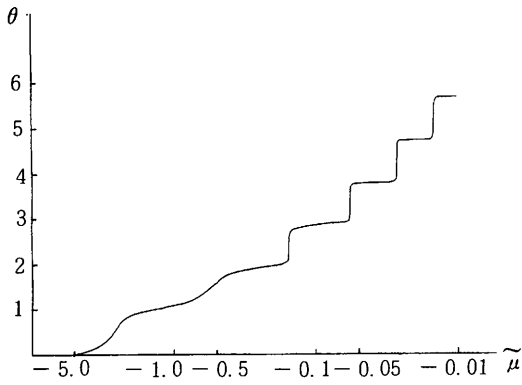


図5. Krの $\tilde{T}=1.5$ における等温曲線.

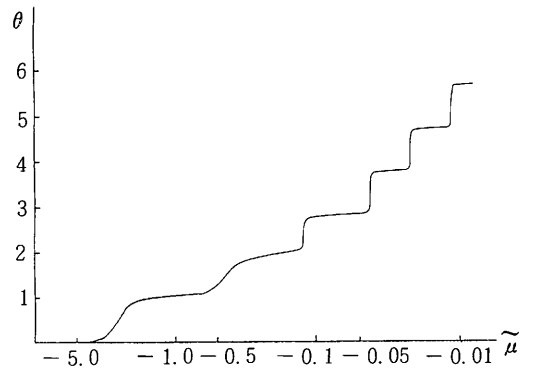


図8. Xeの $\tilde{T}=1.6$ における等温曲線

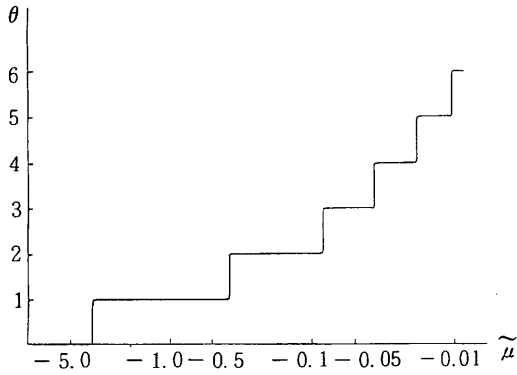


図6. Xeの $\tilde{T}=0.5$ における等温曲線

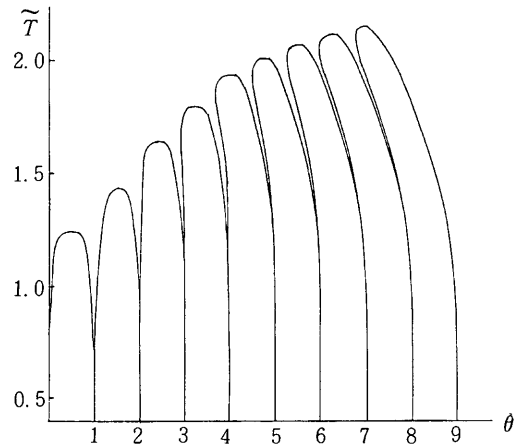


図9. Krの \tilde{T} と θ の変化に対する相図.

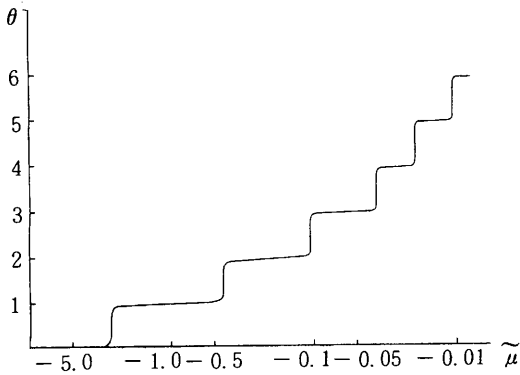


図7. Xeの $\tilde{T}=1.2$ における等温曲線

表 吸着子とグラファイト表面とのポテンシャル・パラメーター

	z_1	$V(1)$	C_3
Kr	3.19 \AA	5.83ϵ	$98.3 \epsilon \text{ \AA}^3$
Xe	3.36 \AA	5.46ϵ	$102.1 \epsilon \text{ \AA}^3$

参考文献

- 1) C. Ebner C. Pottman and M. Wortis: Phys. Rev. B28, 8, 4186 (1983)
- 2) W. F. Saam: Surf. Sci. 125, 253 (1983)
- 3) M. J. de Oliveira and R. B. Griffiths: Surf. Sci. 71, 687 (1978)
- 4) C. Ebner: Phys. Rev. A22, 2776 (1980)
- 5) H. Watanabe: 東京家政大学研究紀要 第24集 (2), 49 (1984)
- 6) H. Watanabe: 東京家政大学研究紀要 第29集, 121 (1989)
- 7) M. W. Cole and J. R. Klein: Surf. Sci., 124, 547 (1983)
- 8) G. Vidari and M. W. Cole: Surf. Sci., 110, 10 (1981)

Summary

The model of the multilayer commensurate adsorption of noble gases on the basal plane surface of the graphite is investigated by the mean-field approximation. The relation of the adatom-substrate and the adatom-adatom interaction potential to the surface phase diagram is discussed.