

表面多層吸着の平均場近似

渡 辺 丕 俊

(平成2年9月21日受理)

Multilayer Adsorption by the Mean-Field Theory

Hirotoishi WATANABE

(Received September 21, 1990)

緒 言

格子ガスモデルを使いグラファイト表面格子に不活性ガスが整合的に多層吸着する問題を平均場近似を用いた計算で取り扱う。吸着サイト数の制限の設定の仕方が分配関数の計算に反映し、特に多層になった場合の吸着相の形成に変化をもたらすが、それらを数量的に調べる。

1. 序

固体表面への原子・分子の吸着の研究は新しい実験技術の開発もあり、最近大きく発展している。そしてこれまでは主として単層の吸着がいろいろな手法で実験されてきたが、近年では多層の吸着も広く興味をもたれるようになってきた¹⁾。理論的な側面もそれらに伴って進展し、特に単層吸着の研究は2次元物理との関連もあり盛んに研究が行われている。しかし多層吸着の理論的研究はその計算が大変複雑でありその研究も限られている。計算機を使つてのシミュレーションも多く行われているがその計算は膨大であり²⁾ その中からその本質を知ることは容易でない。こうした状況の中でここでは比較的簡単な平均場近似を使い表面多層吸着の問題を調べる。

前の論文^{3) 4) 5)} では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。そしてグラファイトの〔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、それがどのような吸着の仕方をするかを計算した。計算の仕方はM. de Oliveiraら⁸⁾ やC. Ebnerら⁹⁾と同様に行い、固体表面からのポ

テンシャルの影響を受けない時の吸着分を差し引いた残りを吸着量とした。

その際分配関数の計算は吸着子に対するポテンシャルが最小となる格子点を考え、各層ごとに下の層の吸着格子点の吸着状況とは独立に吸着するとした。吸着の割合は各層ごとの固体表面からのポテンシャルだけで決まる。しかし実際には第2層以上の吸着子はその下の層の格子点に吸着子が吸着した後はじめて吸着できるはずである。そうすることでラフニング転移等の可能性が起きる。

G. Halseyら¹⁰⁾ は平均場近似を使う際吸着はその下の層の吸着原子の上だけに吸着するというモデルで分配関数を計算している。ここでは平均場近似法そのものの問題は別にしてこの2つの計算法の比較を行い転移を起こす状態にどれ程違いがあるか調べてみる。

2. 平均場近似の方法

固体表面に吸着する原子を格子ガスモデルを使って扱った平均場近似で計算する方法について前の論文^{4) 5)} で述べた。固体表面の層の番号を n そこでの位置の番号を 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。

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

N を各層内の格子点の数とし s_i^n の平均を

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

とすると、平均場近似でのハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n, n'} N g(n, n') x_n x_{n'} + \sum_n N V(n) x_n \quad (2.3)$$

と書き表せる。ただし

$$g = (n, n') = g(n - n') \\ = \sum_i u(ni, n'i')$$

であるとする。

(2.1) 式のポテンシャルの大きさ u と V は前の論文^{4) 5)} 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。どの六角構造の中心上も吸着の可能性があるが、それを無視し、吸着場所は N サイトとする。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する。実際は吸着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が、そうした変位も無視している。吸着した原子による三角格子の一辺の長さ a 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る。

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.4)$$

同様にして上と下との層より吸着した原子に対し働く力は上下の最近接にある原子からのみ作用するとし、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る。一番目の層の位置座標 z_1 は M. Cole ら^{6) 7)} 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 は次のように書ける。

$$z_n = z_1 + h(n-1) \quad (2.5)$$

グラファイトからの吸着原子へのポテンシャル $V(n)$ の表面の第一層にも M. Cole ら^{6) 7)} 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、

$$V(z) = -C_3 / z^3 \quad (2.6)$$

とした。Kr と Xe における $V(1)$ と C_3 の値は前の論文⁴⁾ の通りである。

(1) 吸着格子点数に制限をつけない計算法

これまでの論文^{4) 5)} で用いた平均場近似ではある層の格子点上に原子が吸着するとき、その下の層のどこに既

に原子が吸着しているかには関係なく各層の分配関数を計算した。そこでの計算法をまとめてみる。

μ をケミカル・ポテンシャル、温度は $kT = \frac{1}{\beta}$ で表すと、自由エネルギーを最小にする x_n は

$$x_n = 1 / (1 + \exp \beta \left[\sum_{n'} g(n, n') x_{n'} + V(n) - \mu \right]) \quad (2.7)$$

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

$$x_\infty = 1 / [1 + \exp(g x_\infty - \mu)] \quad (2.8)$$

である。ただし

$$g = g(0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} g(m) \quad (2.9)$$

である。

被覆率 θ は次のように定義する。

$$\theta = \sum_n (x_n - x_\infty) \quad (2.10)$$

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

$$\mu' = \mu - \left\{ \frac{g(0)}{2} + g(1) \right\} \quad (2.11)$$

とすると、次の関係がある。

$$P / P_0 = \exp(\beta \mu') \quad (2.12)$$

以上の関係式を初期条件をいろいろ変えて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んだ。以前の論文⁵⁾ より精度を高めて計算したがほぼ同じ結果を得た。

(2) 吸着格子点数に制限をつけた計算法

$n + 1$ 番目の層に原子が吸着するのは n 番目の層の既に原子が吸着しているサイトの上である。そこで各層の吸着数の平均にたいしてもこの事は必要であると考え。正確には下の吸着層の構造によっても吸着しやすい格子点が決まるが、これは無視する。これらの考えのもとで大分配関数 Z を求めると

$$Z = N! \prod_{i=0}^{\infty} \frac{1}{[N(x_i - x_{i+1})]!} \prod_n \exp[-\beta N x_n \left(\frac{1}{2} \sum_{n'} g(n, n') x_{n'} + V(n) - \mu \right)] \quad (2.13)$$

となる。ただしここで $x_0 = 1$ とする。

自由エネルギーは

$$J = -\frac{1}{\beta} \ln Z \\ = \frac{1}{\beta} N \sum_n (x_n - x_{n+1}) \ln(x_n - x_{n+1}) \\ + \sum_n N x_n \left[\frac{1}{2} \sum_{n'} g(n, n') x_{n'} + V(n) - \mu \right] \quad (2.14)$$

また $\frac{\partial J}{\partial x_n} = 0$ より

$$\frac{x_n - x_{n+1}}{x_{n-1} - x_n} = \exp \left[-\beta \left(\sum_{n'} g(n, n') x_{n'} + V(n) - \mu \right) \right] \quad (2.15)$$

という関係が求まる。

$y_n = 2x_n - 1$ と変数を変えて整理する。そしてケミカル・ポテンシャルを (2.11) 式と同様の表記法を使うと、 $n \geq 1$ に対して

$$\frac{y_n - y_{n+1}}{y_{n-1} - y_n} = \exp \left[-\beta \left(\sum_{n'} \frac{1}{2} g(n, n') y_{n'} + V(n) - \mu' \right) \right] \quad (2.16)$$

となる。 $n = 0$ の時に注意しながら

$$X_n = \sum_{n'=0}^1 \frac{1}{2} g(n, n') y_{n'} + V(n) - g(n, 0) - \mu' \quad (2.17)$$

と書き換えると

$$y_n = \frac{y_{n-1} + y_{n+1} \exp \beta X_n}{1 + \exp \beta X_n} \quad (2.18)$$

ただし $y_0 = 1$ となる。

さらに (2.15) の関係を使って整理すると、

$$J/N = \frac{1}{\beta} \ln \frac{1 - y_1}{2} - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} g(n, n') \frac{y_n + 1}{2} \frac{y_{n'} + 1}{2} \quad (2.19)$$

このときの被覆率 θ は次のように定義する。

$$\theta = \sum_n x_n \quad (2.20)$$

計算の実行は第20層まで行なった。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おり、各温度と各ケミカル・ポテンシャルごとどの層までが占有されているかの初期条件を与えて、(2.18) の式をおのおのの y_n が収束するまで逐次的に計算し、その中で (2.19) の自由エネルギーが最小となるものを選択する。その様にして多層吸着の相図を求める事ができる。

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。こうして得られた結果を温度は $\tilde{T} = T/\epsilon$

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「吸着格子点数に制限をつけない方法」で計算した時の温度とケミカル・ポテンシャルを変えた場合の吸着層を示したものである。前の論文⁵⁾の精度を高めて計算した結果を示す。図3以降は「吸着格子点数に制限をつけた方法」による結果である。図3と図4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の吸着層を示した。図5から図7まではKrの吸着の相の1.0, 1.5, 2.0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8から図10までは同様に1.0, 1.5, 2.0の温度におけるXeの被覆率である。図11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が、Xeの場合もほぼ同様の相図となる。

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。

吸着層の数が少ないときにはどちらの平均場の計算方法でも、ほとんど同じ結果となる。しかし層の数が増すと違いが明らかに現れて来ることがわかる。状態の数の数え方により多層吸着での転移点は大変異なる事が分かるので、慎重な取り扱いが必要とされる。ここでの計算は幾つかの点でモデル化しているの、実際の実験と比較するにはさらに修正が必要である。

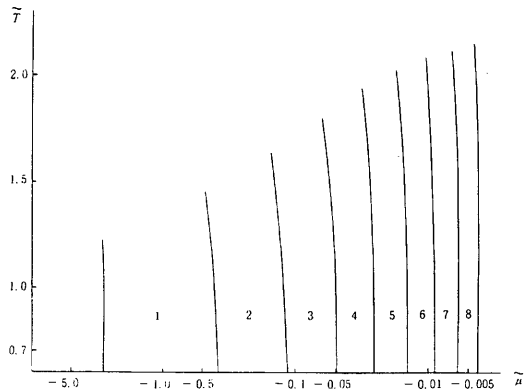


図1. 温度とケミカル・ポテンシャルの変化に対するKrの多層吸着の相図。

「吸着格子点数に制限をつけない」平均場近似による。

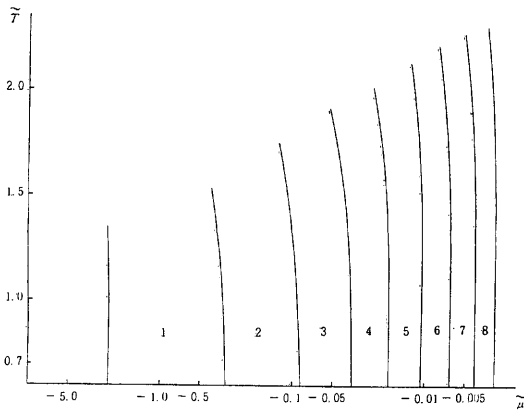


図2. 温度とケミカル・ポテンシャルの変化に対するXeの吸着相図.

「吸着格子点数に制限をつけない」平均場近似による.

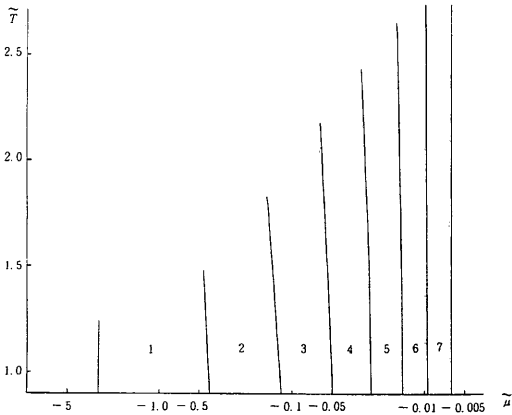


図3. Krの吸着相図. 「吸着格子数に制限をつけた」平均場近似による.

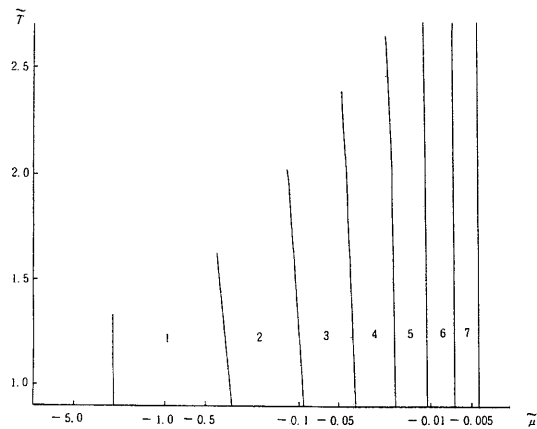


図4. Xeの多層吸着相図. 「吸着格子点数に制限をつけた」平均場近似による.

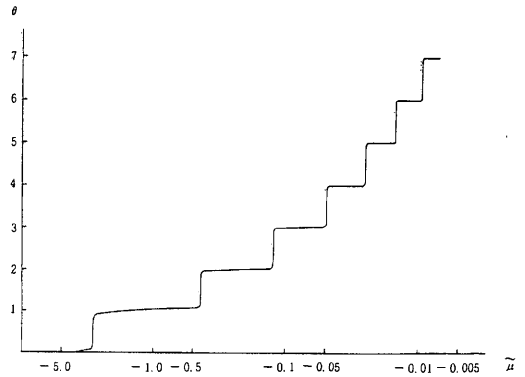


図5. Krの $\tilde{T} = 1.0$ における等温曲線

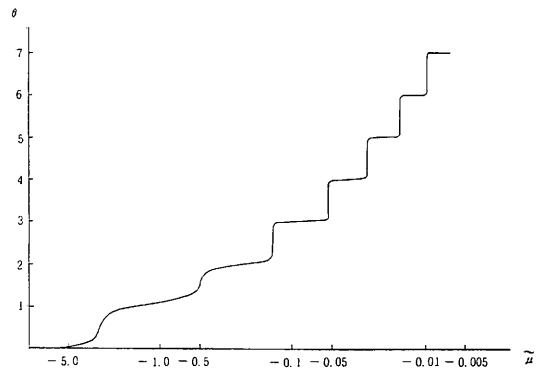


図6. Krの $\tilde{T} = 1.5$ における多層吸着の等温曲線

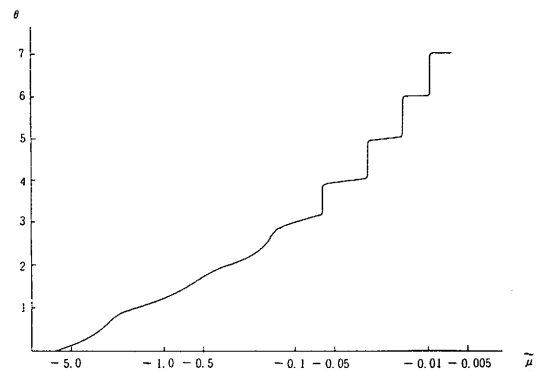


図7. Krの $\tilde{T} = 2.0$ における多層吸着の等温曲線

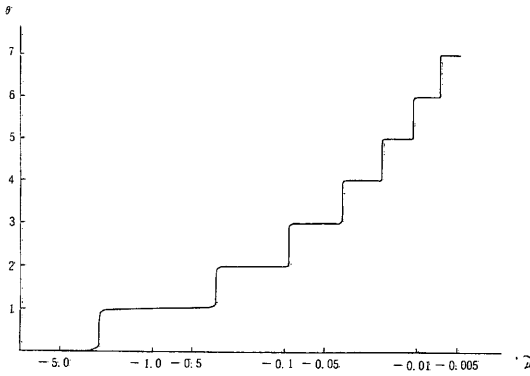


図8. Xeの $\tilde{T} = 1.0$ における多層吸着の等温曲線

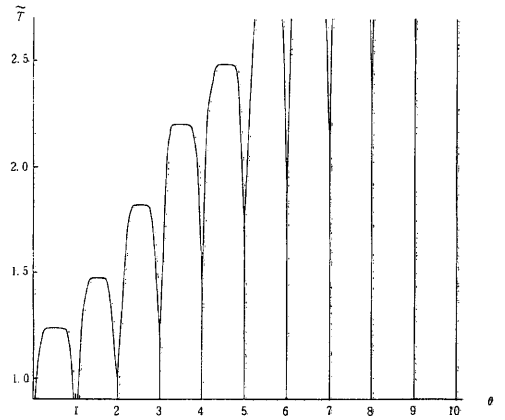


図11. Krの温度変化に対する多層吸着の相図

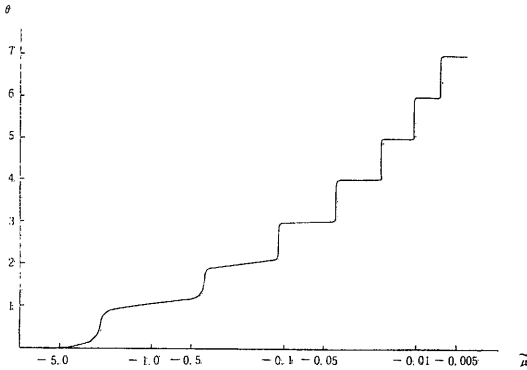


図9. Xeの $\tilde{T} = 1.5$ における多層吸着の等温曲線

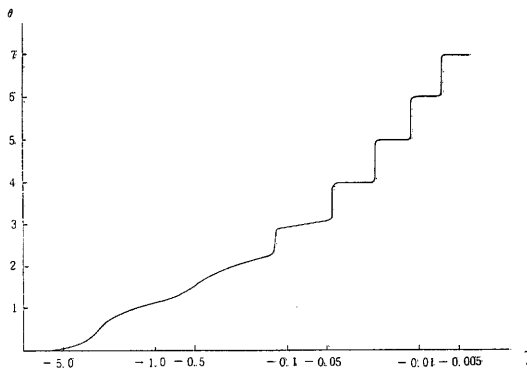


図10. Xeの $\tilde{T} = 2.0$ における多層吸着の等温曲線

追記

本論文投稿後愛媛大学の浅田氏より準化学近似による多層吸着の研究¹²⁾をご指摘いただいたことを感謝します。

参考文献

- 1) Da-Ming Zhu and J.G. Dash: Phys. Rev. B36, 6, 11673 (1988)
- 2) W.F. Saam: Surf. Sci. 125, 253 (1983)
- 3) H. Watanabe: 東京家政大学研究紀要 第24集(2), 49 (1984)
- 4) H. Watanabe: 東京家政大学研究紀要 第29集, 121(1989)
- 5) H. Watanabe: 東京家政大学研究紀要 第30集, 9 (1990)
- 6) M.W. Cole and J.R. Klein: Surf. Sci., 124, 547 (1983)
- 7) G. Vidari and M.W. Cole: Surf. Sci., 110, 10 (1981)
- 8) M.J. de Oliveira and R.B. Griffiths: Surf. Sci. 71, 687 (1978)
- 9) C. Ebner, C. Pottman and M. Wortis: Phys. Rev. B28, 8, 4186 (1983)
- 10) W.M. Champion and G.D. Halsey, Jr.: J. Chem. Phys., 57, 646 (1953)
- 11) D.S. Newsome: J. Phys. Chem., 78, 25, 2600 (1974)
- 12) H. Asada: Surf. Sci., 230, 323 (1990)

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 partition function is different depending on the ways to estimate the number of the adsorption sites. Comparisons are made to results from these different ways of calculation.