

固体表面への固体多層吸着

渡 辺 丕 俊

(昭和58年9月20日受理)

Multilayer Solid Adsorption on a Solid Substrate

Hirotoishi WATANABE

(Received September 20, 1983)

緒 言

固体表面への多層吸着の問題を平均場近似を使って研究する。この論文においてはグラファイト上に種々の不活性ガスを吸着させた場合を例として考え、その時の原子間に働くポテンシャルの強さを評価することに重点をおいた。

1 序

固体の表面にさまざまな原子や分子を物理吸着させると、吸着した原子や分子の体系がそれまでと違った新しいいろいろな物理的性質を示す。

こうしたことの研究は近年の多くの実験手法の発達によりはじめて可能となってきた。平らな表面上に吸着がおきた体系では、できた層が二次元的特徴を持つことが知られている。またその一方では被吸着固体の原子配列の周期性を反映している整合-不整合転移や、方向秩序などの様相も示すのである。これらの研究はこのところめざましい発展を見せているが、これまでは主として単一の吸着原子層(monolayer) に対してよくなされてきた。しかしながら最近徐々に多層(multilayer)の吸着も物質形成の仕方の一つの問題として興味を持たれ、いくつかの代表的研究がなされるようになってきた¹⁾。Oliveiraと Griffiths²⁾らは平らな固体表面上よりのポテンシャルのもとでの原子の吸着を格子ガスモデルで考え、それを平均近似の方法で解くという非常にわかりやすい計算法を示した。同じやり方で Ebner³⁾は固体原子や吸着原子の原子間ポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャルを使って、キセノン固体へのアルゴン原子の多層吸着の

物理学研究室

問題を取っている。こうした平均場近似以外にも、モンテカルロ法による計算⁴⁾や、密度関数や繰り込み群による方法⁵⁾、ガウスモデルの方法⁶⁾などがこれまでも行われている。

この論文においては、多層吸着の問題を平均場の近似法を使って扱ってみる。この方法はすでに指摘されているとおり三次元ラフニング転移をみちびくような、一次相転移の際の有限温度の揺らぎをうまくとり入れることができないという欠点を持っている⁷⁾。しかしながらここではそうした問題よりも、固体表面からのポテンシャルや、吸着原子間のポテンシャルを丁寧にとりあつかうことに主眼をおいてみる。これまでの論文の理論的計算と実験で示される場所では大きな差があるように見える⁷⁾。これが近似方法の欠陥によるものか、採用したポテンシャルが不適切であるのか知ることは興味あることである。したがって計算法のわかりやすい平均場近似を使うかわりに、原子間ポテンシャルについては出来るだけ実際のだと考えられる扱いをしてみるのがこの論文の目的である。

2 多層吸着のモデルと平均場近似

固体と気体の原子または分子が同時に存在する体系においてはそれら2種の物質の接触とするところで特別な様子が見られる。気体の密度、圧力、温度などを変化させると固体表面に吸着した気体の原子または分子はさまざまな相変化を示すことが知られている。この論文では層状の吸着について興味を持って調べたが、吸着および下地の原子の種類により吸着の仕方もいくつかに分類することができる¹⁾。これまでに多層吸着に関してなされた代表的な実験としては、グラファイトの平面上にアル

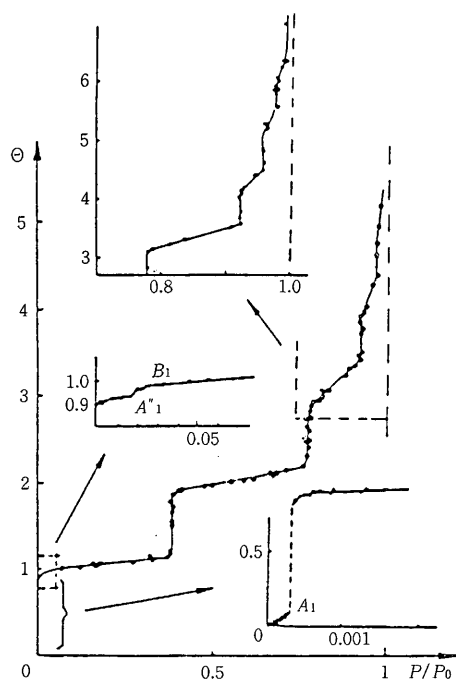


図1 A. Thomy ら²¹⁾のレビューにおける 77.3 K で圧力を変化させた時のグラファイト表面へのクリプトンの吸着率の実験. θ は被覆率, P_0 は飽和蒸気圧を示す.

ゴン, クリプトンやキセノンを吸着させた場合とか, $CdBr_2$ や $CdCl_2$ にアルゴンやクリプリンを吸着させた場合などがある^{21,22)}. これらにおいては物質によって4層から10層くらいまでの吸着層のあることが調べられている. 図1に A. Thomy と X. Duval らのレビュー²¹⁾によるグラファイト上へのクリプトンの吸着の様子を示した.

これらの実験結果の吸着原子による相異は, 吸着原子のポテンシャルと吸着原子と下地の固体原子間のポテンシャルの強さで解析できるはずのものである. そこで前節でも述べたように, この論文では固体表面上に原子が吸着する時, その位置は格子点上に限るいわゆる格子モデルを考え, 計算方法としては Oliveira と Griffiths ら²³⁾が用いたような平均場近似を使うことにする. 彼等の論文に従い以下に公式の導びき方について一通り説明しておくことにする.

まず下地となる固体表面としてなめらかなものを考える. その表面を $x-y$ 座標面とし, それに垂直に z 軸を

定める. $z < 0$ の領域は固体により占められているものとする. 固体の原子全体から, 吸着原子にはたらくポテンシャルを $V(z)$ とする. 実際には固体表面の原子の周期配列のために, このポテンシャルは $x-y$ 座標への依存性をもっているのであるが, この効果は非常に小さいし, 実際一層以上の吸着ではほとんどの場合下地の周期と不整合になる. この $V(z)$ は z が非常に近い時, すなわち固体表面の近くにおいては固体原子のハードコアのため強い斥力となるが, 表面からはなれると弱い引力となるのが普通である. そして固体の原子間隔程度の z の値で最小値をとり, z の充分大きいところでは z の約3乗に反比例した引力となる. 次に吸着原子間のポテンシャルを $u(r, r')$ で書くことにする. ここで r と r' は二つの原子の位置を示すものとする. 下地の固体に原子が吸着してゆく時層状に吸着してゆき, その層の間隔は一定であると仮定すると, n 番目の吸着層の座標 z_n は

$$z_n = z_1 + c(n-1) \quad (2.1)$$

で書き表わせる. z_1 は一層目の座標で, c は層間の距離である. 吸着原子の座標 r を層の番号 n と, その中での位置 i を使って表わし, $r = (ni)$ と書く, 先に述べたように原子の吸着する位置 i を格子点上だと限るとこの系のハルトトニアン H は次のように表わせる.

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n,i,n',i'} u(ni, n'i') s_i^n s_{i'}^{n'} + \sum_n V(z_n) \sum_i s_i^n \quad (2.2)$$

ここで s_i^n は 1 または 0 の値をとる. 大分配関数 Z は次のように定義される.

$$Z = \sum_{\{s_i^n\}} \exp -\beta(H - \mu N_0) \quad (2.3)$$

和はすべての s_i^n の組合せに対してとる. また $\beta = \frac{1}{kT}$ で μ は化学ポテンシャル, N_0 は吸着原子数を表わすオペレーターである. ここでこうして考えた格子モデルに対して, 各層ごとに平均場近似を行う. n 番目の層の平均占有率を x_n とし, 各層の吸着格子点の数を N とすると

$$x_n = \sum_i \langle s_i^n \rangle / N \quad (2.4)$$

である. また

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

$$V_n = V(z_n)$$

という表示を使って平均場近似を行うと

$$Z = \sum_{\{x_n\}} \prod_n \frac{N!}{(N(1-x_n))!(Nx_n)!} \exp\left[-\beta Nx_n \left(\frac{1}{2} \sum_{n'} g(n, n') x_n + (V_n - \mu)\right)\right] \quad (2.5)$$

となる。ここで $\{x_n\}$ はすべての Nx_n のときを表わしている。自由エネルギー F は

$$F = -kT \ln Z \quad (2.6)$$

であるから、計算により

$$F = \sum_n [x_n \ln x_n + (1-x_n) \ln (1-x_n) + \beta \left(\frac{1}{2} \sum g(n, n') x_n x_{n'} + (V_n - \mu) x_n\right)] \quad (2.7)$$

となるが、この F を極小にするような x_n は

$$x_n = 1 / (1 + \exp \beta \left\{ \sum_{n'} g(n, n') x_{n'} + (V_n - \mu) \right\}) \quad (2.8)$$

で与えられる。吸着層が多くなり三次元固体と見なせるようになると、固体表面より充分遠方の層に対しては他のすべての層からのポテンシャルから寄与が等しいものになってくる。またそこでは下地の固体よりのポテンシャルは充分小さいものになっている。その時の密度を x_∞ で書くと

$$x_\infty = 1 / (1 + \exp \beta (g x_\infty - \mu)) \quad (2.9)$$

の関係が満たされるはずである。ここで

$$g = g(0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} g(m) \quad (2.10)$$

で定義される。さらに

$$t_n = x_n - x_\infty \quad (2.11)$$

$$h = \exp \beta (g x_\infty - \mu) \quad (2.12)$$

$$p_n = \sum_{n' > 1} g(n-n') t_{n'} - x_\infty \sum_{m=n}^{\infty} g(m) + V_n \quad (2.13)$$

のように変数をかえると (2.8) 式より

$$t_n = \frac{h(1 - \exp \beta p_n)}{1 + h(1 + \exp \beta p_n) + h^2 \exp(\beta p_n)} \quad (2.14)$$

であるから、 p_n の満たすべき式は次のようである。

$$p_n = \sum_{n' > 1} g(n-n') \left[\frac{h(1 - \exp \beta p_{n'})}{1 + h(1 + \exp \beta p_{n'}) + h^2 \exp(\beta p_{n'})} \right] - x_\infty \sum_{m=n}^{\infty} g(m) + V_n \quad (2.15)$$

その時自由エネルギーは (2.7) 式より

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} \left[(t_n + x_\infty) \ln (t_n + x_\infty) + (1 - t_n - x_\infty) \ln (1 - t_n - x_\infty) + \exp \beta \left\{ \frac{1}{2} (t_n + x_\infty) (p_n + g x_\infty + V_n - 2\mu) \right\} \right] \quad (2.16)$$

で求めることができる。また被覆率 θ は

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} (x_n - x_\infty) = \sum_{n=1}^{\infty} t_n \quad (2.17)$$

で定義することにする。以上の公式を使えば求めたい物理量を計算できることがわかったが、つぎに吸着原子に対するポテンシャルの求め方を考えてみることにする。

3 吸着原子へのポテンシャル

前の節で述べたとおり吸着層の形成の仕方は吸着原子と下地の固体の間のポテンシャル $V(z)$ と吸着原子間の2体のポテンシャル $u(r, r') = u(r-r')$ により定まると考える。Oliveira と Griffiths ら²⁾ は第二吸着層以上の $V(z)$ として z の3乗に反比例する引力ポテンシャルを想定した。Ebner³⁾ はもう一歩基本的に考え吸着原子と下地の固体の原子および吸着原子のそれぞれのポテンシャルに対して Lennard-Jones 型のポテンシャルを仮定している。まず吸着原子間のポテンシャル $u(r)$ としては、よく知られたように

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \quad (3.1)$$

で与えられるとする。ここで ϵ と σ は Lennard-Jones のポテンシャルパラメーターである。そして吸着原子間の距離は隣接原子のポテンシャルを最小になるように定め $a = 2^{1/6}\sigma$ とし、各層は *fcc* 構造の (111) 面となるような格子でできていると考える。次に Ebner は下地原子から吸着原子へのポテンシャルとしては吸着原子への一つ一つのポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャルを積分した型のものを採用し

$$V(z) = \frac{2\pi\epsilon_{ac}}{a_c} \sigma_{ac}^2 \left\{ \frac{2\sigma_{ac}^{12}}{45z^9} - \frac{\sigma_{ac}^6}{3z^3} \right\} \quad (3.2)$$

とした。ここで ϵ_{ac} と σ_{ac} は下地原子と吸着原子間の Lennard-Jones ポテンシャルのパラメーターであり、 a_c は下地原子1個あたりの一つの層の中での面積とした。

このポテンシャルを最小とする z の値は $\left(\frac{2}{5}\right)^{1/6}\sigma_{ac}$ である。Ebner はこうしたポテンシャルの型を用いて解析を行っている。この (3.2) 式の $V(z)$ をここでは $V_1(z)$ という記号で表わすことにする。

前に述べたとおりこれらのポテンシャルのとりかたにより結果は大変異なったものになると考えられるので、この論文においてはポテンシャルのとり方についてさら

表1 不活性ガス原子と炭素原子間、および不活性ガス原子間のLennard-Jones ポテンシャルのパラメータの値の表。参考文献11)を参照。また K は本文(3.7)式で与えられる。

	ϵ_{ac} (meV)	σ_{ac} (Å)	K (meV)	ϵ (meV)	σ (Å)
H _o	1.40	2.74	11.7	0.922	2.64
N _o	2.77	2.80	24.8	3.62	2.76
A _r	5.10	3.10	84.2	12.2	3.35
K _r	6.08	3.21	123.7	17.4	3.57
X _o	7.17	3.36	191.8	24.2	3.89

に慎重に扱ってみる。まず下地よりのポテンシャル $V(z)$ を求めるのに Ebner の論文においては $z \leq 0$ の領域はすべて固体原子が均一につまっていると考えて積分操作を行った。しかしながら下地の固体原子の層間距離を d とすると、 z 座標でみて $d/2$ までの領域で積分すべきものであろう。こうして考えた下地のポテンシャルを $V_2(z)$ とすると明らかに(3.2)式を使って

$$V_2(z) = V_1\left(z - \frac{d}{2}\right) \quad (3.3)$$

となる。いずれにせよ V_1 と V_2 ともに積分だけを使った近似であるから第一と第二の吸着層に対してはあまりよい近似とはなっていないであろうと考えられる。

そこでもう一つの下地よりのポテンシャルの近似方法を考える。下地の固体原子を表面に平行な層からできて

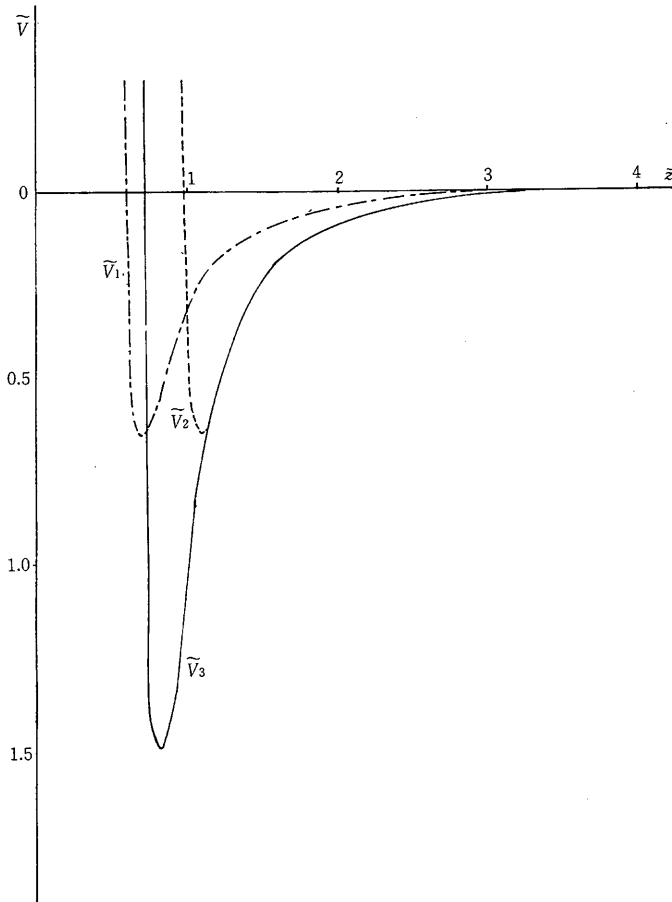


図2 グラファイト表面のH_o原子に働くポテンシャルを3通りの計算法で求めたもの。単位は本文の(3.7)式による。 \tilde{z} は表面からの距離でありグラファイト層間距離でスケールしてある。

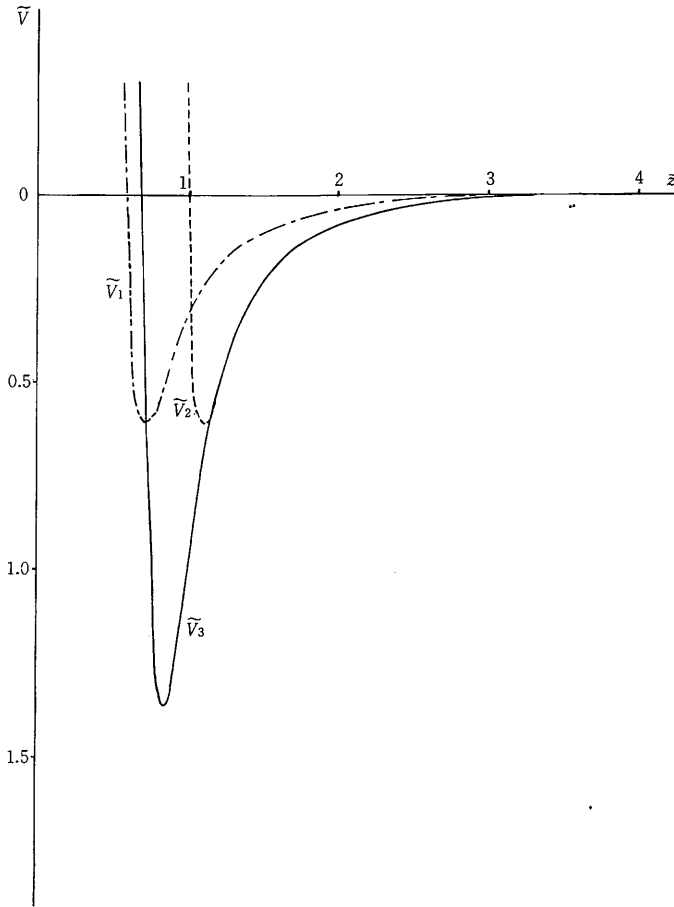


図3 グラファイト表面の N_0 原子に働くポテンシャルを3通りの方法で求めたもの。

いるとし、その j 番目の層からの吸着原子へのポテンシャルの寄与を求めてやる。原子の周期配列を考えてフーリエ分解し、その第0近似の計算である積分を $V_{(z),j}$ とすると⁹⁾

$$V_{(z),j} = \frac{2\pi}{a_c} \epsilon_{ac} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{ac}}{z+jd} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{ac}}{z+jd} \right)^4 \right] \quad (3.4)$$

となる。この和をとることにより求まるポテンシャルを $V_3(z)$ とすると

$$\begin{aligned} V_3(z) &= \sum_{j=0}^{\infty} V_{(z),j} \\ &= \frac{2\pi}{a_c} \epsilon_{ac} \frac{\sigma_{ac}^6}{d^4} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{ac}}{d} \right)^6 \zeta \left(10, \frac{z}{d} \right) - \zeta \left(4, \frac{z}{d} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

となる。

ここではツェータ関数で次のように定義される。

$$\zeta(n, x) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+x)^{-n}$$

このツェータ関数を近似表示することにより¹⁰⁾

$$\begin{aligned} V_3(z) &= \frac{2\pi \epsilon_{ac} \sigma_{ac}^6}{a_c d^4} \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{ac}}{d} \right)^6 \left(\frac{d^{10}}{z^{10}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{d^9}{9(z+0.72d)^9} \right) - \left(\frac{d^3}{3(z+d)^3} + \frac{d^4}{z^4} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{d^4}{2(z+d)^4} + \frac{d^5}{3(z+d)^5} - \frac{d^7}{6(z+d)^7} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.6)$$

と書き表わすことができる。

以上の3つのポテンシャルを数値的に比較してみる。変数をスケールしなおして $e = \sigma_{ac}/d$ $\tilde{z} = z/d$ として

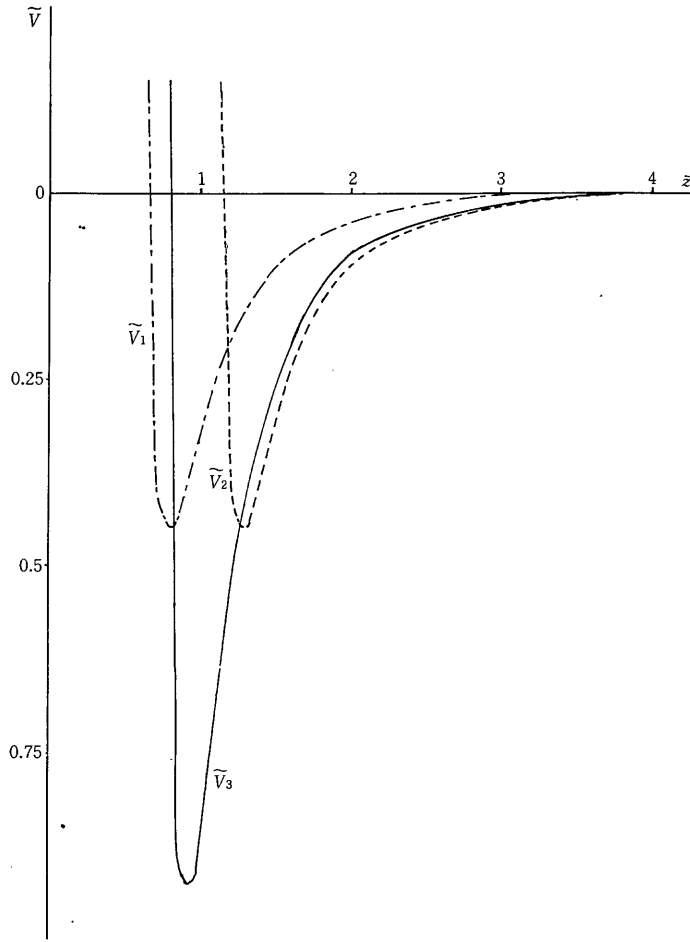


図4 グラファイト表面の Ar 原子に働くポテンシャルを3通りの方法で求めたもの。

$$K = \frac{2\pi\epsilon_{ac}}{a_c} \sigma_{ac}^2 e^4 \quad (3.7)$$

とおくと

$$V_1(z) = K\tilde{V}_1(\tilde{z}) \quad (3.8)$$

$$V_2(z) = K\tilde{V}_2(\tilde{z}) = K\tilde{V}_1\left(\tilde{z} - \frac{1}{2}\right) \quad (3.9)$$

$$V_3(z) = K\tilde{V}_3(\tilde{z}) \quad (3.10)$$

と書くことができる。ここで

$$\tilde{V}_1(\tilde{z}) = \frac{2e^6}{45} \frac{1}{\tilde{z}^3} - \frac{1}{3\tilde{z}^3} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}_3(\tilde{z}) = & \frac{2e^6}{5} \left(\frac{1}{\tilde{z}^{10}} + \frac{1}{9(\tilde{z}+0.72)^9} \right) \\ & - \left(\frac{1}{3(\tilde{z}+1)^3} + \frac{1}{\tilde{z}^3} + \frac{1}{2(\tilde{z}+1)^4} \right) \\ & + \frac{1}{3(\tilde{z}+1)^5} - \frac{1}{6(\tilde{z}+1)^7} \end{aligned} \quad (3.12)$$

である。表1にグラファイトを下地とし、その上にいろいろな不活性ガスを吸着させる時のパラメータの値がのせてある。この値は M. Cole と J. Klein ら¹¹⁾の論文で引用してある数値を参考に行っている。 $d=3.37 \text{ \AA}$, $a_c=2.62 \text{ \AA}^2$ とした。これらの数値を使ってポテンシャルを求めると $\tilde{V}_1(\tilde{z})$, $\tilde{V}_2(\tilde{z})$, $\tilde{V}_3(\tilde{z})$ は図2から図6のようになる。これらの図から、 $V_2(z)$ は2ないし3層目以上の吸着原子に対しては適当なポテンシャルを与えてくれるように見える。しかしながら全体的に言えば $V_3(z)$ が他のポテンシャルの関数よりすぐれていると言える。(3.12)の式から、それらのポテンシャルの最小値を与える z 座標の値、すなわち z_1 を求めることができる。表2にはそれを d でスケールした \tilde{z}_1 の値がのせてある。

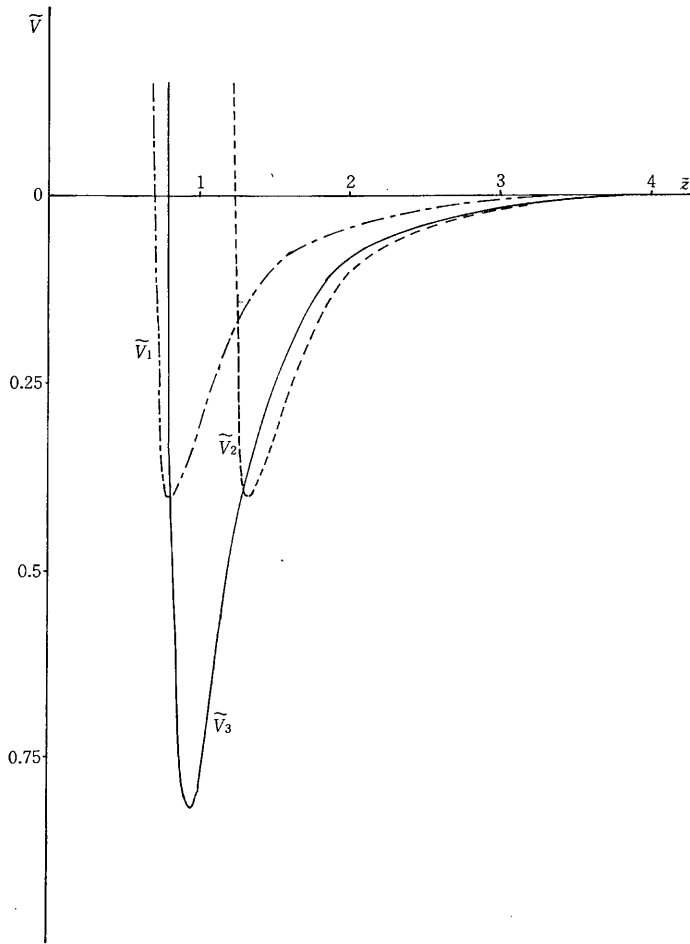


図5 グラファイト表面の Kr 原子に働くポテンシャルを3通りの方法で求めたもの。

つぎに吸着原子層間のポテンシャルについて求めることにしよう。ここでも(2.5)式で使ったような平均場近似の考え方にしたがって吸着原子間どうしのポテンシャルをそのまま扱うという見方でなしに、ある吸着原子に対して、1つの吸着層から働くポテンシャルという形で相互作用をとらえることにする。そうすると n 番目の吸着層全体と、 n' 番目の吸着層上の1原子との相互作用である $g(n-n')$ は、面内の和を積分でおきかえることの近似を使い

$$g(n-n') = \frac{2\pi\epsilon\sigma^2}{s} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{(n-n')c} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{(n-n')c} \right)^4 \right] \quad (3.13)$$

である。ここで ϵ, σ は先きのべたように(3.1)式の

Lennard-Jones のパラメーターであり、 s は吸着層内の1原子当りの面積、 c は(2.1)式のように吸着層間の距離とした。この式からわかるとおり吸着層間の距離は一定であると近似している。さらにこの式から層間のポテンシャルが最小であるように c を定めるとすると $c=\sigma$ となる。

(3.13) 式は異った層の間の相互作用であるが、同一面内での原子間のポテンシャルの和も必要である。吸着した1原子と同一面内の他のすべての吸着原子間のポテンシャルは吸着原子が格子間隔 a の三角格子を使っていると、(3.1)式の格子和をとると¹²⁾

$$g(0) = 4\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right] \quad (3.14)$$

となることがわかる。ここで $A_{12}=6.00981, A_6=6.37588$

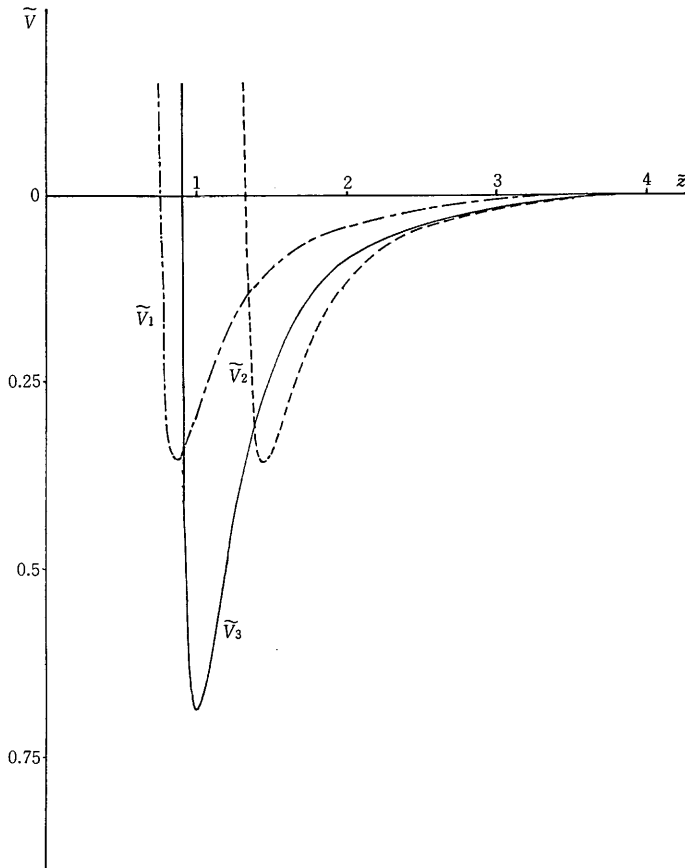


図6 グラファイト表面の X_0 原子に働くポテンシャルを3通りの方法で求めたもの。

表2 吸着原子の種類によりグラファイトから働くポテンシャル \tilde{V}_3 の最小値を与える d でスケールされた座標 z_1 , および吸着面内における本文の (3.15) 式で与えられる原子間距離 a の表。

	z_1	a (Å)
H_0	0.810	2.93
N_0	0.828	3.07
A_r	0.917	3.72
K_r	0.947	3.97
X_0	0.991	4.32

という値である。この格子定数 a は (3.14) 式が最小になるように求めると

$$a = (2A_{12}/A_0)^{1/6} \sigma = 1.1115 \sigma \quad (3.15)$$

と定まる。表2に各吸着原子の場合の値をしるしておく。Ebnerのように、最近接原子間のポテンシャルを最小にするように決めた時は、 $a = \sqrt{2} \sigma$ となり上の値より少し大きくなる。また (3.13) 式での1原子当りの面積 s は

$$s = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \quad (3.16)$$

で与えられる。

4 ま と め

多層吸着の場合吸着原子に下地の原子と他の吸着原子から作用するポテンシャルの大きさを Lennard-Jones の二体のポテンシャルの和として求めてみた。この際量子

効果によるものや下地の原子の周期構造によるもの、また三体力によるものなどは小さいとして考慮していない。しかしながら温度効果によるミニマム・ポテンシャルの大きさや位置の変化などは考える必要があろう¹¹⁾。いずれにせよ2層目や3層目以上での吸着原子に働く下地からのポテンシャルは相当小さいものであり、吸着層のでき方はこの減少の仕方を微妙に反映したものとなることが考えられる。最近の吸着原子の種類をいろいろ変えた実験⁹⁾では、吸着層の作られ方がポテンシャルの強さから予想されるものと異っていることが示された。今後こうした研究の積み重ねが期待される。われわれはこの論文で求めたポテンシャルと、平均ポテンシャルの近似を使うとどのような多層吸着の結果が得られるか次に考えてみたい。

参考文献

- 1) R. Pondit, M. Schick, and M. Wortis : Phys. Rev. **B26**, 5112 (1982)
- 2) M. J. de Oliveira and R. B. Griffiths : Surf. Sci. **71**, 687 (1978)
- 3) C. Ebner : Phys. Rev. **A22**, 2776 (1980)
- 4) I. M. Kim and D. P. Landau : Surf. Sci. **110**, 415 (1981)
- 5) W. F. Saam : Surf. Sci. **125**, 253 (1983)
- 6) J. D. Weeks : Phys. Rev. **B26**, 3998 (1982)
- 7) A. Thomy, X. Duval, and J. Regnier : Surf. Sci. Rep. **1**, 1 (1981)
- 8) J. L. Seguin, J. Suzane, J. G. Dash et al : Phys. Rev. Lett. **51**, 122 (1983)
- 9) W. A. Steele : "The Introduction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon, New York (1973)
- 10) W. A. Steele : J. of Phys. Chem. **82**, 817, 1978
- 11) M. W. Cole and J. R. Klein : Surf. Sci. **124**, 547 (1983)
- 12) I. J. Zucker : J. Math. Phys. **15**, 187 (1974)

Summary

The multilayer physisorption on an attractive solid substrate is investigated by the mean-field approximation. The model of adsorption of noble gases on the basal plane surface of graphite is studied, and the interaction potential for an adatom is evaluated so as to simulate the model as nearly as possible.