

解 説 (4)

吸着過程の統計力学(2)

浅 田 洋・中 村 孝*

愛媛大学理学部化学科 〒790 松山市文京町 2-5

* 北海道工業大学 〒006 札幌市手稲区手稲前田 419-2

(1989年12月18日 受理)

Statistical Mechanics of Adsorption Processes (Part 2)

Hiromu ASADA and Takashi NAKAMURA*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University

2-5, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790

* Hokkaido Institute of Technology

419-2, Teine-Maeda, Teine-ku, Sapporo-shi 006

(Received December 18, 1989)

固体表面上の吸着分子の脱離速度における分子間相互作用の効果について、格子ガスモデルをつかって統計学的に論じる。主として準化学近似による取扱いについて、分子場近似と比較しながら述べる。分子間相互作用は最近接分子間への働き、かつ加算的な相互作用ポテンシャルエネルギーで記述できるとするものであるが、それを拡張する最近の試みについても述べる。

1. はじめに

固体表面上で起こるさまざまな動的過程、たとえば、吸着、脱離、拡散、相転移、表面再構成、結晶成長、化学反応など、これらに関する実験結果の解釈または解析に最も頻繁に利用されるモデルが格子ガスモデルである。本シリーズの(1)¹⁾でも述べたように、格子ガスモデルは局在吸着のためのモデルで、吸着点が下地の固体表面の結晶構造だけで規定されるような吸着の場合に最も有効に利用できるモデルである。

格子ガスモデルにおいては、分子間に働く相互作用力に依じて巨視的にさまざまな特異な振舞いが現出する。それらの振舞いを取扱う統計力学的方法のうち、最も簡単なものは本シリーズ(1)でも取り上げた分子場近似(MFA, molecular field approximation, Bragg-Williams 近似, 平均場近似ともいう)である。そこでは、一つの吸着分子に注目する時、そのまわりの他の吸着分子の分布密度は平均化され、分子の空間配置の相関は完全に無視されている。それで間に合う問題は実際数多いが、一方定量性が不十分であるとか、それだけではなく分子の空間配置の相関を無視しているために本質的に問

題が解決できないような場合もある。そのようなときに分子場近似よりも高次の近似としてよく用いられるのが準化学近似²⁾(QCA, quasichemical approximation, Fowler-Guggenheim 近似ともいう。Bethe-Peierls 近似も同等)である。そこでは最近接格子点間においてのみ分子の空間配置の相関が考慮されている。

今回は、この準化学近似による格子ガスモデルの統計力学について分子場近似と比較しながら解説し、脱離の kinetics において吸着分子間の相互作用の効果があるように現れるかを論じながら準化学近似の有用性を示していきたい。最後に、準化学近似を“拡張”する最近の2, 3の試みを紹介する。

2. 分子場近似

各格子点が m 個の最近接格子点をもつ格子が固体表面上にあると考える。各格子点が分子の吸着席で、1つの格子点には1つの分子しか吸着しえない。総数 N_s 個の格子点に N_a 個 [本シリーズ(1)では N_a 個と書いた] の同種の分子が分布していると想定する。1つの吸着分子の分配関数 $q^{\text{ad}}(T)$ を

$$q^{\text{ad}}(T) = v^{\text{ad}}(T) j^{\text{ad}}(T) \exp(E_a/kT) \quad (1)$$

と表しておく。ここで v^{ad} は格子点のまわりの分子の振動の分配関数, j^{ad} は分子の内部自由度に関する分配関数 (本シリーズ(1)の(24)式では積 $v^{\text{ad}} j^{\text{ad}}$ をまとめて J^{ad} と表した), E_a はまわりに吸着分子がない時の吸着エネルギー ($-E_a$ は吸着点のポテンシャルエネルギー) である。 q^{ad} は一般的にはまわりに存在する分子との相互作用の影響を受けるが, 今ここではその影響を無視する。2つの分子間にはそれらが互いに最近接格子点に吸着する時だけポテンシャルエネルギー ε の相互作用をし, それより離れて吸着する場合は相互作用はないと想定する。このような最も簡単な格子ガスモデルに対する正準分配関数 Z^{ad} は形式的に

$$Z^{\text{ad}}(N_A, T) = \sum_{P_{AA}} g(P_{AA}, N) [q^{\text{ad}}(T)]^{N_A} \exp[-E_{\text{int}}/kT] \quad (2)$$

$$E_{\text{int}} = \varepsilon P_{AA} \quad (3)$$

と表現できる。ここで P_{AA} は最近接分子対の数, E_{int} は系内の全分子間相互作用エネルギー, $g(P_{AA}, N_A)$ は N_s 個の格子点上に N_A 個の分子を配置して P_{AA} 個の最近接分子対を形成する方法の数 (配置因子という) である。吸着率 $\theta = N_A/N_s$ が $1/2$ 以外の任意の値における Z^{ad} の厳密な表式³⁾は現在得られていない。MFA では1つの分子に注目した時, そのまわりの他の分子の分布を, それらの間にあたかも何らの相互作用もないかのように考えて完全に平均化し, 相互作用に基づく分子の空間配置の相関を無視してしまう。すなわち E_{int} は平均の最近接分子対の数に対応させて

$$E_{\text{int}} = m\theta \varepsilon N_A/2 \quad (4)$$

と近似する (1分子の最近接格子点に平均 $m\theta$ 個の分子があり, それを N_A 倍すると分子対を2重に数えるので2で割る)。すると(2)式における和は $g(P_{AA}, N_A)$ についてだけ考えればよく, その和は N_A 個の分子を N_s 個の格子点に分配するあらゆる方法の数であるから

$$\sum_{P_{AA}} g(P_{AA}, N_A) = \binom{N_s}{N_A} \quad (5)$$

従って分子場近似における正準分配関数は

$$Z^{\text{ad}}(N_A, T) = \binom{N_s}{N_A} [q^{\text{ad}}(T)]^{N_A} \exp[-m\theta \varepsilon N_A/2kT] \quad (6)$$

で与えられる。系のヘルムホルツ自由エネルギー F^{ad} は

$$F^{\text{ad}}(N_A, T) = -kT \ln Z^{\text{ad}}(N_A, T) \quad (7)$$

で与えられる。その他の熱力学関数は微分を含む適切な演算を F^{ad} に施して得られる。

3. 準化学近似

準化学近似では E_{int} については(3)式をそのままに

し, $g(P_{AA}, N_A)$ について近似的な表式を求める。便宜のため空格子点をBと表し, その数を N_B とする。最近接格子点対は AA, AB, BB の3種類あり, それぞれの数を P_{AA} , P_{AB} , P_{BB} とする。次の3つの恒等式が成立する。

$$N_A + N_B = N_s \quad (8)$$

$$P_{AA} + P_{AB} + P_{BB} = m N_s/2 \quad (9)$$

$$2P_{AA} + P_{AB} = m N_A \quad (10)$$

(9)式は最近接格子点対の総数, (10)式は対のA端の総数の式である。準化学近似の g の表式を求めるのにいくつかの方法⁴⁾があるが, ここでは数学的に最も簡単な Hill⁴⁾の方法に依ることとする。

まず, 最近接格子点対を棒のような物体に見立て, それらを総数 ($m N_s/2$) 個の最近接格子点間に分配する。そのあらゆる分配の方法の数 G は

$$G = \frac{(m N_s/2)!}{P_{AA}! P_{AB}! P_{BB}!} 2^{P_{AB}} \quad (11)$$

である。棒 AB には2通りの向きが可能であるので因子 $2^{P_{AB}}$ がある。物理的に正しい棒の分配においては, 各格子点に注目した時, そのまわりに配属されている m 個の棒端は全てA端かまたは全てB端でなければならない。しかし, 上の G 通りの分配の仕方の中にはそのような正しい分配の仕方のほかに, 物理的に正しくない分配の仕方 (1つの格子点に注目した時そのまわりにA, B 2種の棒端が配属されている) も含まれている。そこで物理的に正しい棒の分配の方法の数, すなわち $g(P_{AA}, N_A)$ を

$$g(P_{AA}, N_A) = \gamma G \quad (12)$$

と表し, 因子 γ は N_A だけの関数で P_{AA} を含まないと仮定する。因子 γ は(5)式の条件によってきめる。すなわち

$$\gamma = \binom{N_s}{N_A} / \sum_{P_{AA}} G \quad (13)$$

分母を計算するために次の展開式を利用する。

$$(1+x)^{2L} = \sum_K \binom{2L}{K} x^K \quad (14)$$

また左辺は次式に等しい。

$$(1+2x+x^2)^L = \sum_{P,Q} \frac{L!}{P!Q!R!} 2^Q x^{2P+Q} \quad (15)$$

但し $P+Q+R=L$ 。故に上の2式の各右辺の x の同べき項を等置して

$$\sum_P \frac{L!}{P!Q!R!} 2^Q = \binom{2L}{K} \quad (16)$$

但し和は $P+Q+R=L$, $2P+Q=K$ の条件の下でとる。 $P=P_{AA}$, $Q=P_{AB}$, $R=P_{BB}$, $L=m N_s/2$, $K=m N_A$ とおくと

$$\sum_{P_{AA}} G = \binom{m N_s}{m N_A} = \binom{N_s}{N_A}^m \quad (17)$$

但し最後の表式は Stirling の公式を適用した結果である。この式を (13) 式に代入して γ を得、それを (12) 式に代入して

$$g(P_{AA}, N_A) = \binom{N_s}{N_A}^{1-m} \frac{(m N_s/2)!}{P_{AA}! P_{AB}! P_{BB}!} 2^{P_{AB}} \quad (18)$$

を得る。これが QCA における配置因子の表式である。これを (2) 式に代入すれば正準分配関数が得られるが、通常のように、 P_{AA} について和をとる代わりに P_{AA} について最大の項 1 つで近似する。そのために一般項を P_{AA} について偏微分し (P_{AB}, P_{BB} は (9), (10) 式によって P_{AA} の関数として与えられる), その結果を 0 とおいて最大項における P_{AA} の値を求める。途中の計算を省略して結果を示すと

$$p = 2P_{AA}/mN_s = \theta + (1-\beta)/2(\zeta-1) \quad (19a)$$

$$\beta = \{1 + 4(\zeta-1)\theta(1-\theta)\}^{1/2} \quad (19b)$$

但し $\zeta \equiv \exp(-\varepsilon/kT)$ 。従って正準分配関数は

$$Z^{\text{ad}}(N_A, T) = \binom{N_s}{N_A}^{1-m} \frac{(m N_s/2)!}{P_{AA}! P_{AB}! P_{BB}!} 2^{P_{AB}} [q^{\text{ad}}(T)]^{N_A} \times \exp[-\varepsilon P_{AA}/kT] \quad (20)$$

P_{AA}, P_{AB}, P_{BB} は (9), (10), (19) 式で与えられる。ところで (19) 式で定義した p は 1 つの最近接格子点対が AA である確率を表している。(19) 式から直ちに分かるように、 $\varepsilon=0$ の時、すなわち、吸着分子間に位置相関がない時、 $p=\theta^2$ である。また (8)~(10), (19) 式より

$$4P_{AA}P_{BB}/P_{AB}^2 = \exp(-\varepsilon/kT) \quad (21)$$

が成り立つ。これは正に化学反応 $AA+BB=2AB$ の平衡定数を与える式 (因子 4 は AA, BB 分子の対称数 2 からくる) と類似の形をしており、準化学近似とよばれるゆえんになっている。(21) 式を出発点にして、それと (8)~(10) 式とから QCA の理論を構成することもできる。

4. 脱離の kinetics

固体表面上の分子の“吸着状態”を調べるために、しばしば昇温脱離 (TPD, temperature-programmed desorption) スペクトルがとられる。吸着状態が複数個あればその数に対応したピークがスペクトルに見いだされるが、一方、吸着状態が 1 種類でも吸着分子間の相互作用によってピークが複数個見いだされることもある。そうでなくても吸着分子間の相互作用はピークの形状や出現する温度にさまざまな影響を与える。本章はそうした問題を格子ガスモデルを使って統計力学的に取り扱う²⁾。以下では吸着層内の分子の移動速度は脱離速度よりも十分速いものとし、従って分子の空間分布は巨視的

にみて熱平衡にあると仮定する。

4.1 単分子脱離

時刻 t における脱離速度 R を $R \equiv -d\theta/dt$ と定義すると、吸着分子間に相互作用がない時の単分子過程の脱離速度 R_1^0 は

$$R_1^0 = \nu_1^0 \theta \exp(-E_1^0/kT) \quad (22)$$

と表される。 E_1^0 は脱離の活性化エネルギー、 ν_1^0 は頻度因子である。温度 T を初期温度 T_0 から一定の速度 α で上げる、すなわち $T = T_0 + \alpha t$ と昇温すると、脱離スペクトルには初期吸着量にかかわらず $\nu_1^0 k T_F^2 / \alpha E_1^0 = \exp(E_1^0/kT_F)$ できる温度 T_F に 1 本のピークが見いだされる。

最近接分子間に相互作用 ε があるとき、MFA での単分子脱離速度 R_1^{MF} は次のように導かれる。1 つの吸着分子に注目した時、そのまわりの m 個の最近接格子点に i 個の分子が存在する確率 p_i は

$$p_i = \binom{m}{i} \theta^i (1-\theta)^{m-i} \quad (23)$$

で与えられる。この分子の脱離に要する活性化エネルギーは $E_1^0 - i\varepsilon$ に等しいから脱離速度は

$$R_1^{\text{MF}} = \nu_1^0 \sum_{i=0}^m p_i \exp[-(E_1^0 - i\varepsilon)/kT] = R_1^0 (1 + \eta\theta)^m \quad (24)$$

となる。但し $\eta \equiv 1/\zeta - 1$ とする。

QCA では p_i に対する表式は次のようにして導かれる。A 格子点に AA 棒の A 端が配属されていればその他端には A 格子点、AB 棒の A 端が配属されていればその他端には B 格子点があると見なせるから、

$$p_i = \binom{m}{i} \left(\frac{2P_{AA}}{2P_{AA} + P_{AB}} \right)^i \left(\frac{P_{AB}}{2P_{AA} + P_{AB}} \right)^{m-i} = \binom{m}{i} (p/\theta)^i (1-p/\theta)^{m-i} \quad (25)$$

第 2 式への変形には (10) 式を用いた。従って QCA での単分子脱離速度 R_1^{QC} は次式で与えられる。

$$R_1^{\text{QC}} = \nu_1^0 \sum_{i=0}^m p_i \exp[-(E_1^0 - i\varepsilon)/kT] = R_1^0 (1 - \eta p/\theta)^m \quad (26)$$

MFA, QCA それぞれにおいて、巨視的な脱離の活性化エネルギー $E_1 \equiv kT^2 \partial \ln R_1 / \partial T$, 頻度因子 $\nu_1 \equiv (R_1/\theta) \exp(E_1/kT)$ を定義しておく。吸着分子間に相互作用がないとき ($\varepsilon=0$), $R_1^{\text{QC}} = R_1^{\text{MF}} = R_1^0$, $E_1^{\text{QC}} = E_1^{\text{MF}} = E_1^0$, $\nu_1^{\text{QC}} = \nu_1^{\text{MF}} = \nu_1^0$ となる。

TPD スペクトルは微分方程式 $-d\theta/dt = R_1$ を数値的に解いて得られる。なお引力相互作用 ($\varepsilon < 0$) の場合は低温で相分離が起こる ($m=6$ の時の臨界温度³⁾ T_c は、MFA で $kT_c/|\varepsilon| = 1.5$, QCA で 1.233) が、以下では

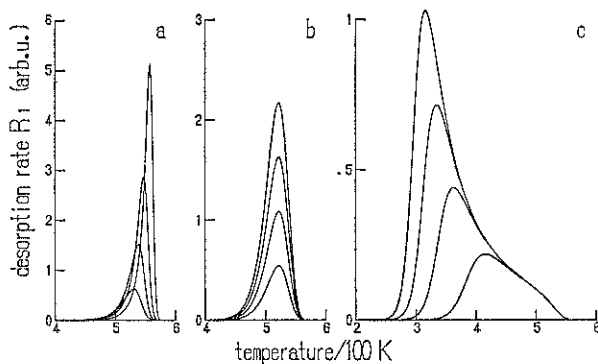


Fig. 1 Unimolecular desorption spectra calculated in MFA with $m=6$, $E_1^0=30$ kcal/mol, $\nu_1^0=10^{13}$ /s, and $\alpha=50$ K/s. Initial coverages θ_0 are 1/4, 1/2, 3/4, and 1 in each panel. (a) $\varepsilon=-0.5$ kcal/mol; (b) $\varepsilon=0$; (c) $\varepsilon=2$ kcal/mol.

相分離のない高温域だけを扱う（相分離している吸着相ではしばしばゼロ次脱離⁹⁾が起こる）。

Figs. 1, 2 に MFA および QCA による TPD スペクトルの計算例を示した。Fig. 1 (b) は $\varepsilon=0$ の場合、すなわち速度式 R_1^0 による TPD スペクトルである。**Figs. 3, 4** には活性化エネルギー E_1 と頻度因子 ν_1 の吸着率 θ 依存性について MFA および QCA による計算結果を示した。 ν_1 については $m=6$ の場合を示してあるが、 $(E_1-E_1^0)/m\varepsilon$ および $(\nu_1/\nu_1^0)^{1/m}$ は MFA, QCA いずれにおいても m によらず、また ε ではなく ε/kT の関数になる。

MFA による TPD スペクトルをみると、分子間相互作用が引力 ($\varepsilon<0$) の時、ピークは高温側へ移動し、かつ鋭くなる。Fig. 3(a) の脱離の活性化エネルギー E_1^{MF} の θ 依存性に照らして考えると (Fig. 3(b) にみるように) 頻度因子 ν_1^{MF} は $\varepsilon<0$ の場合大きな θ 依存性を示さ

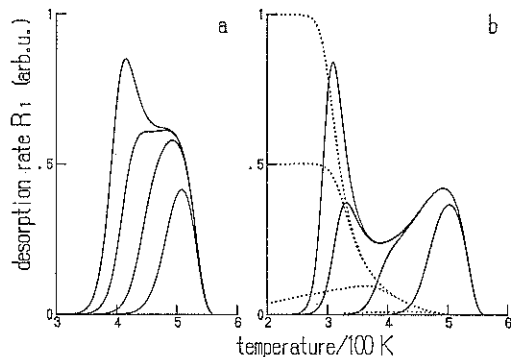


Fig. 2 The same as in Fig. 1, but calculated in QCA. (a) $\varepsilon=1$ kcal/mol; (b) $\varepsilon=2$ kcal/mol. The pair probability p is also shown by a dotted curve for each initial coverage (1/4, 1/2, 3/4, and 1, from bottom to top).

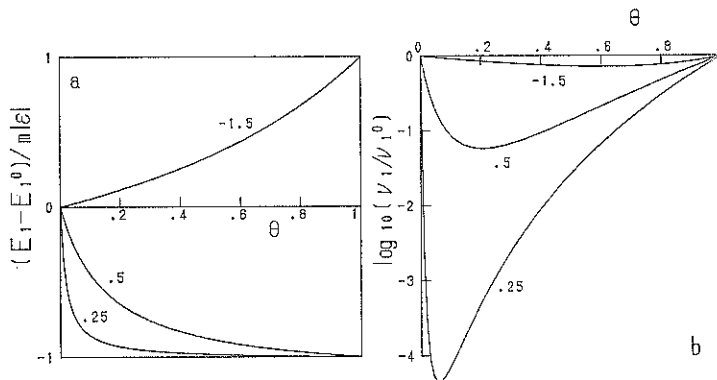


Fig. 3 Activation energy E_1 and frequency factor ν_1 for unimolecular desorption calculated in MFA as functions of the coverage θ with $m=6$. Written are the reduced temperatures, $kT/|\varepsilon|$.

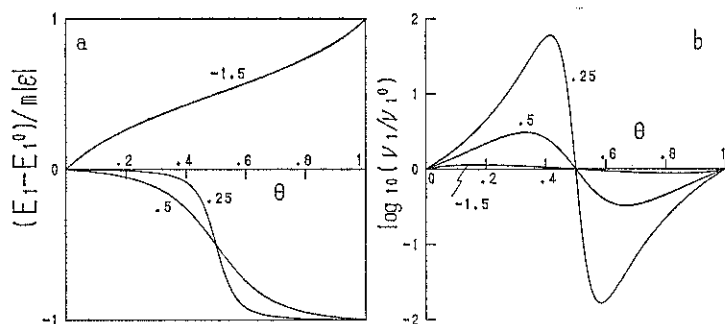


Fig. 4 The same as in Fig. 3, but calculated in QCA.

ない), 脱離のはじめの段階では E_1^{MF} が大きいためにより高い温度で実質的にはじめて脱離が始まり, 脱離の進行と共に吸着量が減ると E_1^{MF} も減少してますます脱離速度が加速され, 鋭い脱離ピークが形成される, と解釈することができる。ε が負に大きくなる程, その傾向は著しく, ピークの形状は “surface explosion”⁷⁾ の様相を呈するようになる。

分子間相互作用が斥力の時は, Fig. 1(c) にみるように, E_1^{MF} が減少するためピークは低温側へ移動し幅広になる。初期吸着量が増えるにしたがってピーク位置が低温側へ移動する様子は, 分子間相互作用のない時の会合脱離の TPD スペクトル (Fig. 5(b)) と区別しがたい場合もある。

QCA による TPD スペクトルは, $\epsilon < 0$ の時, MFA による TPD スペクトルとほとんど変わらない。活性化エネルギー E_1 で比較してみても (Figs. 3, 4), その θ 依存性は MFA と QCA とで顕著な違いはなく, 頻度因子 ν_1 は MFA, QCA いずれにおいても大きな θ 依存性を示さない。

ところが, $\epsilon > 0$ (斥力相互作用) で初期吸着量が $1/2$ 以上の時, QCA による TPD スペクトルは低温側に新たな構造を現し, MFA ときわだった違いをみせる (Fig. 2)。これは斥力相互作用による分子配置の相関効果のために θ が $1/2$ を越えると最近接分子対が急速に増え, 従って活性化エネルギー E_1 が急激に減少するためで, Fig. 4(a) にそれを見ることができる (但し, ν_1 の θ 依存性は E_1 の現す効果を一部相殺する方向に作用する)。分子配置の相関効果は Fig. 2 (b) に示したように対形成の確率 p で直接的にみることができる。分子対が急速に減少する領域で低温側の TPD ピークが形成されていることが図からわかる。

$\epsilon > 0$ の場合の TPD スペクトルの, MFA と QCA との著しい違いは正に分子間相互作用による分子配置の相関効果を取り入れているか否かの違いによると見るこ

とができる。

TPD の実験と計算との比較は 4.3 節で例を示す。 E_1 , ν_1 の θ 依存性の両方を同時に測定した例は少なく, その中で QCA による計算結果 (Fig. 4, $\epsilon > 0$) と傾向がよく一致する例としては, CO/Ru(001)⁸⁾ があげられる。

4.2 会合脱離

二分子会合脱離の場合, 格子点上の分子間に相互作用がなければ, その速度 R_2^0 は

$$R_2^0 = -d\theta/dt = \nu_2 \theta^2 \exp(-E_2^0/kT) \quad (27)$$

と表される。この速度式に基づく TPD においては, 初期吸着量が大きくなるにつれてピークの位置が低温側へ移動する (Fig. 5(b))。

吸着分子間の相互作用は格子ガスモデルをつかって次のように取り入れる。会合反応は最近接格子点を占めた 2 つの吸着分子間で起こるとし, その吸着分子対の最近接格子点に他の分子があると相互エネルギー ϵ だけ, 注目する分子対の会合脱離の活性化エネルギーが減少すると考える。

MFA では単分子脱離の場合と同様にして次のように脱離速度 R_2^{MF} を定式化することが出来る。

$$\begin{aligned} R_2^{MF} &= \nu_2 \theta^2 \sum_{i=0}^{2m-2} \binom{2m-2}{i} \theta^i (1-\theta)^{2m-2-i} \\ &\quad \times \exp[-(E_2^0 - \epsilon - i\epsilon)/kT] \\ &= R_2^0 (1 + \eta \theta)^{2m-2} / \zeta \end{aligned} \quad (28)$$

この表式の第 2 因子, すなわち脱離する分子とそのまわりの分子との相互作用の効果について単分子脱離速度 R_1^{MF} の (24) 式と比べてみると, 最近接格子点の数が m から $2(m-1)$ に変わっているだけに過ぎない。

QCA による脱離速度 R_2^{QC} は同様に

$$\begin{aligned} R_2^{QC} &= \nu_2 \theta^2 p \sum_{i=0}^{2m-2} \binom{2m-2}{i} (p/\theta)^i (1-p/\theta)^{2m-2-i} \\ &\quad \times \exp[-(E_2^0 - \epsilon - i\epsilon)/kT] \\ &= R_2^0 (p/\theta^2 \zeta) (1 + \eta p/\theta)^{2m-2} \end{aligned} \quad (29)$$

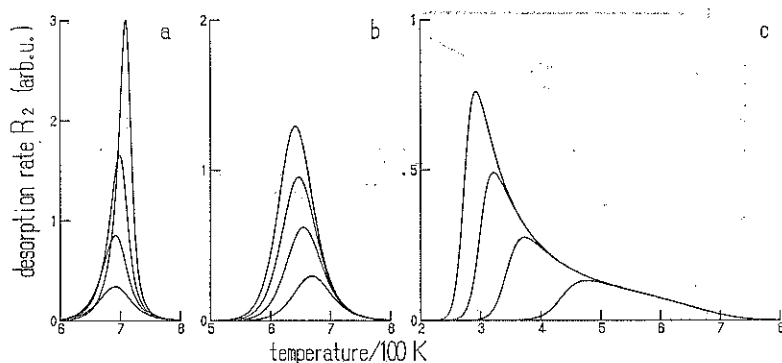


Fig. 5 Associative desorption spectra calculated in MFA with $m=6$, $E_2^0=40$ kcal/mol, $\nu_2^0=10^{14}$ /s, and $\alpha=50$ K/s. Initial coverages are 1/4, 1/2, 3/4, and 1 in each panel. (a) $\varepsilon=-0.5$ kcal/mol; (b) $\varepsilon=0$; (c) $\varepsilon=2$ kcal/mol.

第1の表式で ν_2^0 の次の因子が θ^2 ではなく p であることに注意されたい。 $\varepsilon=0$ の時は勿論, $R_2^{MF}=R_2^{QC}=R_2^0$ となる。

Fig. 5 に MFA による TPD スペクトルの例を示した。ピークの位置と形状に対する分子間相互作用の効果は単分子脱離の時と同様である。ここでも、斥力相互作用が大きく ($\varepsilon=2$ kcal/mol), 初期吸着量 $\theta_0=1$ の場合でも TPD スペクトルは2つの構造に分かれるようには現れない。

Fig. 6 に QCA による TPD スペクトルの例を示した。 $\varepsilon<0$ の場合は MFA とほとんど変わらないので省略した。斥力相互作用 $\varepsilon>0$ で $\theta_0>1/2$ の時, TPD スペクトルは低温側と高温側との2つの構造に分かれることは QCA による単分子脱離の場合と同じである。対形成の確率 p が急速に減少するところで低温側の TPD ピークが現れていることが Fig. 6(b) から分かる。

活性化エネルギー $E_2 \equiv kT^2 \partial \ln R_2 / \partial T$, 頻度因子 $\nu_2 \equiv (R_2 / \theta^2) \exp(E_2 / kT)$ の θ 依存性については MFA, QCA ともそれぞれの E_1 , ν_1 の θ 依存性と定性的に類似しているので省略する。TPD の実験と計算の比較は次節でその例を示す。

4.3 反応性脱離

固体表面上に2種類の原子分子を吸着させて昇温脱離させると、それらの間の反応生成分子が現れることがある。近年、触媒反応の解析にしばしば反応性昇温脱離が応用される。そうした TPD を格子ガスモデルを使って解析する場合、それぞれの反応系に応じて多種多様な格子が考えられるが、以下では A, B 2種類の分子が配位数 m の共通の格子の格子点を吸着席とし、A, B 間に反応が起こって AB 分子が生成すると直ちに脱離する場合⁹⁾ を考える。A 分子または B 分子が存在する格子点をそれぞれ A 格子点, B 格子点と呼び、その数を N_A ,

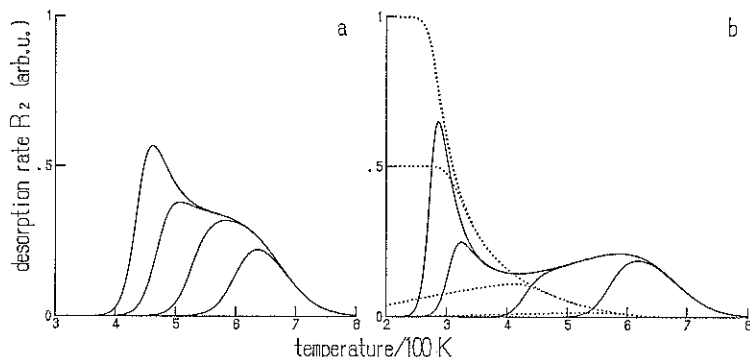


Fig. 6 The same as in Fig. 5, but calculated in QCA. (a) $\varepsilon=1$ kcal/mol; (b) $\varepsilon=2$ kcal/mol. The pair probability p is also shown by a dotted curve for each initial coverage (1/4, 1/2, 3/4, and 1, from bottom to top).

N_B と表す。A, B いずれの分子も存在しない格子点を C 格子点とし、その数を N_C とする。最近接格子点対は AA, BB, CC, AB, BC, CA の 6 種あり、それぞれの数を P_{AA} 等と表す。(8)~(10)式に代わって次の恒等式が成立する。

$$N_A + N_B + N_C = N_S \quad (30)$$

$$P_{AA} + P_{BB} + P_{CC} + P_{AB} + P_{BC} + P_{CA} = m N_S / 2 \quad (31)$$

$$2P_{AA} + P_{AB} + P_{CA} = m N_A \quad (32)$$

$$2P_{BB} + P_{AB} + P_{BC} = m N_B \quad (33)$$

AA, AB, BB 間の相互作用エネルギーを ε_{AA} , ε_{AB} , ε_{BB} と表す。各格子点が A, B, C 3 種類の状態をとりうる系の, QCA による正準分配関数 Z^{ad} については, 3 章の議論を拡張して容易に次の表式を導くことが出来る。

$$\begin{aligned} Z^{\text{ad}}(N_A, N_B, T) &= \sum_{P_{AA}, P_{AB}, P_{BB}} \left(\frac{N_S!}{N_A! N_B! N_C!} \right)^{1-m} \\ &\times \frac{(m N_S / 2)!}{P_{AA}! P_{BB}! P_{CC}! P_{AB}! P_{BC}! P_{CA}!} \\ &\times 2^{P_{AB} + P_{BC} + P_{CA}} [q_A^{\text{ad}}(T)]^{N_A} [q_B^{\text{ad}}(T)]^{N_B} \\ &\times \exp[-E_{\text{int}}/kT] \end{aligned} \quad (34)$$

但し $E_{\text{int}} = \varepsilon_{AA} P_{AA} + \varepsilon_{AB} P_{AB} + \varepsilon_{BB} P_{BB}$ 。前と同様に P_{AA} , P_{AB} , P_{BB} について和をとる代わりにそれぞれについて最大の項 1 つで近似すると, その項における P_{AA} , P_{AB} , P_{BB} の値は (21) 式と同様の次式を満たさねばならないことが導かれる。

$$4P_{AA}P_{CC}/P_{AC}^2 = \exp(-\varepsilon_{AA}/kT) \quad (35)$$

$$4P_{BB}P_{CC}/P_{BC}^2 = \exp(-\varepsilon_{BB}/kT) \quad (36)$$

$$4P_{AA}P_{BB}/P_{AB}^2 = \exp[-(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB})/kT] \quad (37)$$

P_{AA} 等は (31)~(33), (35)~(37) 式を数值的に解いて N_A , N_B の関数として与えられる。便宜のために吸着率 $\theta_A \equiv N_A/N_S$, $\theta_B \equiv N_B/N_S$, 対形成の確率 $p_{AA} \equiv 2P_{AA}/mN_S$, etc. と定義する。

反応 $A + B \rightarrow AB$ によって AB 分子が脱離する速度 R_{AB} を $R_{AB} \equiv -d\theta_A/dt = -d\theta_B/dt$ と定義すると, QCA では

$$\begin{aligned} R_{AB} &= \nu_{AB} p_{AB} \sum_{i,j} \sum_{i',j'} p_A(i,j) p_B(i',j') \\ &\times \exp[-(E_{AB}^0 - i\varepsilon_{AA} - j\varepsilon_{AB} - i'\varepsilon_{AB} - j'\varepsilon_{BB})/kT] \end{aligned} \quad (38)$$

と表すことが出来る。ここで $p_A(i,j)$ は注目する AB 対の A 分子の方の他の $(m-1)$ 個の最近接格子点に i 個の A 分子と j 個の B 分子が存在する確率を表し, $p_B(i',j')$ は B 分子についての同様の確率, E_{AB}^0 は, 注目する AB 対の最近接格子点に他の分子が存在しないときの反応性脱離の活性化エネルギー (AB 対の相互作用エネルギー ε_{AB} をはじめから E_{AB}^0 に含めておく) である。 $p_A(i,j)$

は (25) 式の p_i を導いた時と同様にして,

$$\begin{aligned} p_A(i,j) &= \frac{(m-1)!}{i! j! (m-1-i-j)!} \frac{(2P_{AA})^i (P_{AB})^j (P_{CA})^{m-1-i-j}}{(2P_{AA} + P_{AB} + P_{CA})^{m-1}} \\ &= \frac{(m-1)!}{i! j! (m-1-i-j)!} (p_{AA}/\theta_A)^i (p_{AB}/2\theta_A)^j \\ &\quad \times (1 - p_{AA}/\theta_A - p_{AB}/2\theta_A)^{m-1-i-j} \end{aligned} \quad (39)$$

$p_B(i',j')$ も同様に導かれる。(38) 式における和は従って,

$$\begin{aligned} R_{AB} &= \nu_{AB} p_{AB} [1 + \eta_{AA} p_{AA}/\theta_A + \eta_{AB} p_{AB}/2\theta_A]^{m-1} \\ &\quad \times [1 + \eta_{BB} p_{BB}/\theta_B + \eta_{AB} p_{AB}/2\theta_B]^{m-1} \\ &\quad \times \exp[-E_{AB}^0/kT]. \end{aligned} \quad (40)$$

但し $\eta_{AA} \equiv \exp(-\varepsilon_{AA}/kT) - 1$, etc.

Zhdanov は Ir(110)¹⁰ 面上での反応性脱離, $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ の TPD スペクトルを QCA による格子ガスモデルで解析している。格子は CO と O に共通の正方格子 ($m=4$) である。

Figs. 7, 8 はそれぞれ CO と O の単独吸着の時の TPD スペクトルについて実験¹¹⁾ と理論とを比較したものである。CO は単分子脱離するので (26) 式によって解析し, $\varepsilon_{AA} = 2.2$ kcal/mol, $E_1^0 = 33$ kcal/mol, $\nu_1^0 = 10^{11}$ /s と選ぶことによって実験のスペクトルをほぼ再現している。O は会合して O_2 として脱離するので (29) 式に基づいて解析し, $\varepsilon_{BB} = 3.6$ kcal/mol, $E_2^0 = 67$ kcal/mol, $\nu_2^0 = 3.5 \times 10^{11}$ /s で実験のスペクトルをほぼ再現している。Fig. 9 は CO_2 の反応性脱離スペクトルについて実験¹¹⁾ と理論とを比較したものである。上述のパラメータのほかに, $\varepsilon_{AB} = 1.7$ kcal/mol, $E_{AB}^0 = 37$ kcal/mol, $\nu_{AB}^0 = 3.5 \times 10^{13}$ /s と選ぶことによって実験スペクトルを半定量的によく再現している。反応しないので脱離する CO の TPD スペクトルもよく再現されていることに注意されたい。

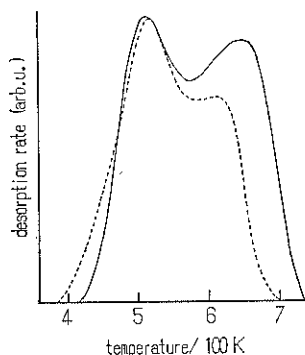


Fig. 7 TPD spectrum for CO on an Ir(110) surface with $\alpha = 78$ K/s. Experiment¹¹⁾ is shown by a dotted curve and theory¹⁰⁾ by a full curve.

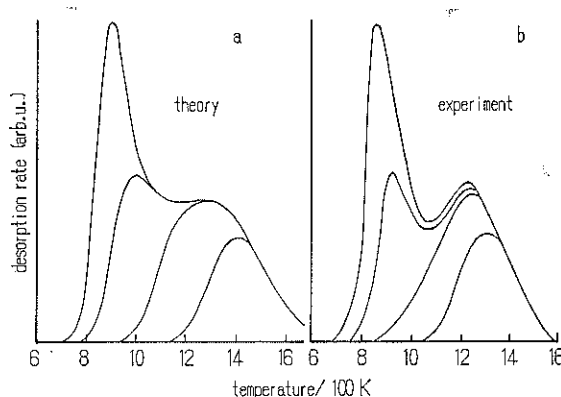


Fig. 8 Theoretical¹⁰⁾ and experimental¹¹⁾ TPD spectra for O₂ on an Ir (110) surface with $\alpha=250$ K/s. Initial coverages by atomic oxygen are 1/4, 1/2, 3/4, and 1.

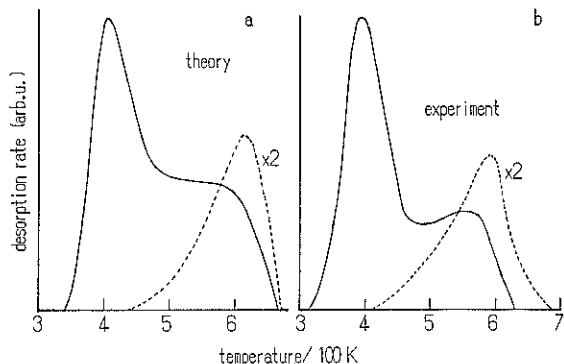


Fig. 9 Theoretical¹⁰⁾ and experimental¹¹⁾ TPD spectra for CO₂ produced by oxidation of CO on an Ir (110) surface with $\alpha=40$ K/s. Initial coverages by CO and by atomic oxygen are 0.41 and 0.5, respectively. TPD spectra of unreacted CO are also shown by dotted curves.

Zhdanov はまた Ir (111)¹²⁾ 面上での $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ の反応性脱離スペクトルについても同様の成功を収めている。

5. モデルの拡張

今まで取り扱ってきたモデルは、最近接分子間のみ相互作用があって且つそれが加算的であるような格子ガスであった。それを拡張する試みを以下にいくつか取り上げる。

Sales ら¹³⁾は第2近接分子との相互作用を分子場におきかえて QCA の中に取り入れ、TPD におけるその効果をモンテカルロ計算の結果と比較しながら論じている。第2近接格子点に遠にある分子との相互作用を論じようとすると近接分子どうしの相互作用をどう取扱うかという問題に直面するが、そういう問題を解析的に取り

扱う理論は今のところない。

浅田¹⁴⁾は分子間相互作用の非加算性の効果を論じている。 m 個の最近接格子点に i 個の分子があるような分子のポテンシャルエネルギーを V_i 、数を N_i とすると、 $\sum_{i=0}^m N_i = N_A$, $\sum_{i=1}^m i N_i = 2P_{AA}$ 。 N_A 個の分子を N_s 個の格子点に分配して P_{AA} 個の最近接分子対を形成し、且つ N_A 個の分子を $N_0, N_1, \dots, N_m$ 個のグループに分ける方法の数、すなわち配置因子 $g(\{N_i\})$ の表式として

$$g(\{N_i\}) = g^{QC}(P_{AA}, N_A) N_A! \left[\prod_{i=0}^m \binom{m}{i}^{N_i} / N_i! \right] / \left(\frac{m N_A}{2 P_{AA}} \right) \quad (41)$$

が導かれる。但し $g^{QC}(P_{AA}, N_A)$ は QCA における配置因子、(18)式である。従って正準分配関数は、

$$Z^{\text{ad}}(\{N_i\}, T) = \sum_{\{N_i\}} g(\{N_i\}) [q^{\text{ad}}(T)]^{N_A}$$

$$\times \exp[-E_{\text{int}}/kT] \quad (42)$$

ここで全相互作用エネルギー E_{int} は $E_{\text{int}} = (1/2) \sum_{i=0}^m N_i V_i$ である。QCA の時と同様、(42)式の和は各 N_i について最大の項1つで近似する。その過程で各 N_i の値は N_A と T の関数として決まる。

V_i としては具体的に $V_i = i\varepsilon + i(i-1)\Delta\varepsilon$ と仮定された。第2項が非加算的相互作用項で、 $\Delta\varepsilon = 0$ の時(42)式はQCAの表式(20)式に還元される。こうして格子ガスの臨界点に及ぼす $\Delta\varepsilon$ 項の効果が調べられている。

前章までに述べてきたQCAにおいては1分子の分配関数 $q^{\text{ad}}(T)$ はまわりに他の分子があるなしに関わらないとしてきた。一般的には吸着分子間に相互作用力が働けば少なくとも吸着分子の格子点近傍の振動は影響を受け、その分配関数 $q^{\text{ad}}(T)$ は変化する。もし振動の自由エネルギー $f_{\text{vib}} \equiv -kT \ln v^{\text{ad}}$ が単純に最近接分子の数 i に対して線形に $f_{\text{vib}} = f^0 + i\Delta f$ のように依存するのであれば、(20)式において相互作用エネルギー ε を $\varepsilon + \Delta f$ と置き換えることによって今までと同じ取扱いが出来る。但し Δf は温度 T に依存することに注意しなければならない。

まわりの分子の数に $q^{\text{ad}}(T)$ が依存する場合をより一般的に取り扱うには(42)式が役立つ。最近接分子の数が i 個であるような分子の分配関数を $q_i^{\text{ad}}(T)$ と表すと(42)式は

$$Z^{\text{ad}}(\{N_i\}, T) = \sum_{\{N_i\}} q(\{N_i\}) \times \exp[-E_{\text{int}}/kT] \prod_{i=0}^m [q_i^{\text{ad}}(T)]^{N_i} \quad (43)$$

と改めることができる。和をとる代わりに最大項だけで近似する過程で、(42)式では q^{ad} は何の関わりももたなかったが、(43)式では $\{q_i^{\text{ad}}\}$ が $\{N_i\}$ の決定に関わりをもつようになる。

浅田¹⁶⁾は、吸着分子の格子点の周りの振動の分配関数 v^{ad} の計算にセルモデルを採用し、Lennard-Jones 分子間ポテンシャルに基づいて最近接分子との相互作用を v^{ad} に取り入れている。そうして最近接分子との相互作用が吸着分子の表面拡散にどのような影響を与えるかを論じている。但しそこで採用されている統計力学の骨子はQCAと同等ではない。(43)式を使うと分子間相互作用の問題を分子間ポテンシャル関数に基づいて取扱うことができるので今後の応用が期待される。

今までみてきた格子ガスモデルは単分子層吸着のための二次元格子ガスモデルであった。多層吸着のための格子ガスモデル及びそのMFA¹⁶⁾、QCA¹⁷⁾による取扱い

については原報を参照されたい。

6. おわりに

今回は格子ガスモデルに基づいて、主として脱離過程における分子間相互作用の役割の統計力学的取扱いについて論じた。QCAに取入れられた最近接分子間の相関効果はTPDスペクトルにおいて明瞭な形で現れ、MFAと著しい対照をみせた。しかし準化学近似は、たとえば六方格子の格子ガスの臨界温度 T_c^{ad} に対して、厳密解の $kT_c/|\varepsilon| = 0.9102$ よりも35%も高い1.233の値を与える程度の近似であることを心に止めておくべきである。5章で述べたような、非加算的相互作用エネルギーや、まわりの分子との相互作用の効果を取り入れた分子分配関数 q_i^{ad} を導入してモデルの reality を高めたとしても、理論の骨子としてQCAを用いる限り事情は同じである。そのようなモデルの改良または拡張は、理論と実験の一致の程度を改善するためのものではなく、そうしなければ問題の本質を表現できないときにこそ導入すべきであると理解すべきであろう。

QCAによる格子ガスモデルはその簡略さゆえに手軽に利用することができ、またさまざまな工夫を付け加えることによって多種多様な現象の定性的または半定量的理解に役立てることが出来るので、実験室において最も重要なモデルの1つであることを強調しておきたい。

文 献

- 1) 渡辺正夫, 中村 孝: 表面科学 **10**, 464 (1989).
- 2) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim: "Statistical Thermodynamics" (Cambridge Univ. Press, London, 1966) chap. 10.
- 3) C. Domb: Adv. Phys. **9**, 149 (1960).
小口武彦: "磁性体の統計理論" (裳華房, 1970).
- 4) T. L. Hill: "Statistical Mechanics" (McGraw-Hill, New York, 1956) Sec. 46.
- 5) T. Taya: J. Vac. Sci. Technol. **9**, 890 (1972).
C. G. Goymour and D. A. King: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **69**, 749 (1973).
D. L. Adams: Surf. Sci. **42**, 12 (1974).
- 6) R. Opila and R. Gomer: Surf. Sci. **112**, 1 (1981).
H. Asada and M. Masuda: Surf. Sci. **207**, 517 (1989).
- 7) J. L. Falconer and R. J. Madix: Surf. Sci. **46**, 473 (1974).
K. Christmann, F. Chehab, V. Penka and G. Ertl: Surf. Sci. **152/153**, 356 (1985).
- 8) H. Pfnür, P. Feulner, H. A. Engelhardt and D. Menzel: Chem. Phys. Lett. **59**, 481 (1978).
(参考) V. P. Zhdanov: Surf. Sci. **111**, L 662 (1981).

- 9) V.P. Zhdanov : Surf. Sci. **102**, L 35 (1981).
- 10) V.P. Zhdanov : Surf. Sci. **123**, 106 (1982).
- 11) J. L. Taylor and W.H. Weinberg : Surf. Sci. **78**, 259 (1978).
J. L. Taylor, D. E. Ibbotson and W.H. Weinberg : Surf. Sci. **79**, 349 (1979) ; **90**, 37 (1979).
- 12) V.P. Zhdanov : Surf. Sci. **137**, 515 (1984).
- 13) J.L. Sales, G. Zgrablich and V.P. Zhdanov : Surf. Sci. **209**, 208 (1989).
- 14) H. Asada : Phys. Rev. B **37**, 2223 (1988).
- 15) H. Asada : Surf. Sci. **166**, 271 (1986).
- 16) M. J. de Oliveira and R. B. Griffiths : Surf. Sci. **71**, 687 (1978).
- 17) H. Asada : Surf. Sci., in press.