

# 福岡工業大学 学術機関リポジトリ

Enhancement of sticking probability of inert gas atoms impinging near adsorbed atoms

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2020-12-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大富, 賢一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11478/00001574">http://hdl.handle.net/11478/00001574</a>

## 吸着希ガス原子の近隣サイトにおける吸着確率の高まり

大 富 賢 一 (電子情報工学科)

## Enhancement of sticking probability of inert gas atoms impinging near adsorbed atoms

Ken-ichi OHTOMI (Department of Information Electronics)

## Abstract

Sticking probabilities of inert gas atoms are investigated by applying the stochastic trajectory method to a simple one dimensional model. The stochastic equations of motion of the incident inert gas atom and the surface atom are treated under the Markov limit. The sticking probabilities are estimated from the micro-canonical sticking probabilities which are obtained by the numerical integration of the stochastic equations of motion. The adsorption energy for the isolate adsorption of Ar atom on copper surface is estimated to be about 750K on the basis of the observed sticking probability. By adding an Ar-Ar interaction potential, the sticking probability at the neighboring sites of an isolate adsorbed atom is estimated about 0.2. However, the obtained value is too small to explain the observed coverage dependence of the sticking probability of Ar on copper. The surface diffusion is deduced to be necessary in order to reproduce the enhancement of the sticking probability near the isolate adsorbed inert gas atom from some remarks obtained from the one dimensional model.

Keywords: *sticking probability, stochastic trajectory method, inert gas, copper surface*

## 1. はじめに

固体表面での原子や分子の吸着は表面系に特有な現象であり、それ自身興味深いテーマである。吸着過程はまた、工業的にも重要な結晶成長や薄膜形成および触媒反応の初期過程でもある。吸着過程の研究によって得られる基本的な知見は、それらの分野の発展に寄与すると考えられる。

固体表面を気体に曝すとその気体分子は表面に吸着するが、一般にその吸着確率は被覆率に応じて変化していく<sup>1)</sup>。被覆率を  $\theta$  として、Langmuir の簡単な模

型では吸着確率が  $s_k(\theta) = s_0(1-\theta)$  となる。 $s_0$  は孤立吸着確率である。吸着確率の被覆率依存性が Langmuir の模型から外れる例を説明するために Kisliuk<sup>2)</sup> は、入射気体分子は表面近くでの強い吸着状態 (化学吸着) へ移行する前に、表面から少し離れた位置での弱い吸着状態 (プリカーサー状態、物理吸着状態) に捕獲されるとした。そして、プリカーサー状態を移動しながら (一部は気相へ戻る)、安定吸着状態 (化学吸着) へ移行すると考えた。Kisliuk はこのプロセスを平均場近似で扱い、次のような被覆率に依存する吸着確率  $s_k(\theta)$  を与えた。

$$s_k(\theta) = s_0 \{1 + K\theta / (1-\theta)\}^{-1} \quad (1.1)$$

ここで、 $K$  はプリカーサー状態から安定吸着状態へ移行する確率や、プリカーサー状態を移動する確率な

どで記述されるパラメータである。Kisliuk 模型では  $K$  の値にかかわらず,  $s_k(\theta)$  は  $\theta$  の単調減少関数となる。吸着系のなかでは, Kisliuk 模型でその吸着確率の被覆率依存性が大まかに説明できる例もあるが, 説明できない例も存在する。 $\theta$  の関数としての吸着確率が極大を示す場合である。これを説明するために Arumainayagam<sup>3)</sup> たちは Kisliuk の考えを少し修正して, 平均場近似の扱いで次のような吸着確率を与えた。

$$s_{MK}(\theta) = s_0(1-\theta) + s_1\theta \frac{q_m(1-\theta)}{1-q_m\theta} \quad (1.2)$$

ここで  $q_m$  は, 気体分子の吸着層上に入射した気体分子がその吸着層の上を移動する確率である。また  $s_1$  は, 吸着分子層の端に移動した入射気体分子が未吸着サイトに吸着する確率である。この模型は  $s_0$  が小さい場合に, Kisliuk 模型では実現し得ない吸着確率極大を示し得る。

Zeppenfeld たち<sup>4)</sup> は, 室温の希ガス (Ar, Kr, Xe) を温度が 30K の Cu (110) 表面に, リークバルブを用いて  $10^{-8}$  mbar 程度の低圧で導入し, 吸着確率の被覆率依存性を調べた。彼等はいずれの希ガスにおいても, 凸型の被覆率依存性をもつ吸着確率を観測した。しかし, 観測データを Arumainayagam たちの模型に当てはめると, 確率の意味をもつべき  $s_1$  が 1 を越えてしまう矛盾が出てしまう。Kisliuk 模型のみならず Arumainayagam たちの模型での吸着確率は, 平均場近似の下で導出されている。したがって, これらの模型では吸着確率が位置相関を持つ場合に, 吸着確率の被覆率依存性を適切に記述できないと考えられる。孤立吸着分子の隣接サイトに入射した分子の吸着確率を  $s_2$  とする。Ohtomi<sup>5)</sup> は簡単なモンテカルロシミュレーションで, Ar/Cu (110) の場合には吸着 Ar 原子の周りの配位数が 4 とすれば,  $s_2 \approx 0.6$  と選ぶと Zeppenfeld たちが得た吸着確率の被覆率依存性を再現できることを示した。Ar/Cu (110) の実験データでは  $s_0 \approx 0.15$  と見積もられているので,  $s_2$  は  $s_0$  よりかなり大きくなっている。孤立吸着 Ar 原子の近くでは, 吸着確率が飛躍的に増加しているのである。

本稿では, モンテカルロシミュレーションでは仮定に過ぎなかった  $s_2 > s_0$  の可能性を, Ar 吸着系を対象にして, 吸着過程を動的に捉え微視的観点から探る。吸着確率の計算法としては, Rubin<sup>6)</sup> や Zwanzig<sup>7)</sup> に始まる力学的観点を重視したトラジェクトリー法 (TM, Trajectory Method) に, 固体温度の効果を揺動散逸定理に基づき表面原子の運動に含めてしまう確率的トラ

ジェクトリー法<sup>8)</sup> (STM, Stochastic Trajectory Method) を用いる。

## 2. 模型と定式化

### 2.1 運動方程式

ここではきわめて簡単な模型に STM を適用して, 吸着を記述する; 表面に垂直な方向だけを取り上げ, 系を 1 次元で扱う。固体は Rubin や Zwanzig と同様にその固体を構成する原子がバネで接続されている半無限系とする。一般に STM では系を 2 つの集団に分割する。一つは注目する入射分子とその分子の近くに位置する少数の固体原子集団 (集団 I) で, 残りはそれ以外の固体原子集団 (集団 II) である。そして, 集団 II に属する原子の運動を集団 I の原子の運動方程式に含めてしまう。固体を 1 次元で扱う場合は, 集団 I としては, 入射分子と表面第 1 層の固体原子を考えればよい。入射分子の質量を  $M$ , 固体原子の質量を  $m$ , 固体原子どうしを結ぶバネの定数を  $m\omega_0^2$  とする。表面第 1 層の固体原子の平衡位置を座標原点にとり,  $x_0$  と  $x_1$  とをそれぞれ入射原子の位置と表面第 1 層の固体原子の位置とする。このとき入射希ガス原子と表面第 1 層固体原子の運動方程式は次のように与えられる。

$$M\ddot{x}_0(t) = -\frac{\partial}{\partial x_0} V(x_0 - x_1) \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1(t) + m\omega_0^2 \{1 - \phi(0)\} x_1(t) + m\omega_0^2 \phi(t) x_1(0) \\ + m\omega_0^2 \int_0^t \phi(t-t') \dot{x}_1(t') dt' \\ = -\frac{\partial}{\partial x_1} V(x_0 - x_1) + f_R(t) \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで,  $V(x_0 - x_1)$  は入射原子と表面原子間の相互作用ポテンシャルである。また, 固体表面原子の運動方程式に現れる記憶核  $\phi(t)$  は次のように与えられる。

$$\phi(t) = \frac{1}{4\omega_0 t} J_1(2\omega_0 t) \quad (2.3)$$

ここで,  $J_1$  は第 1 種 1 階のベッセル関数である。 $f_R(t)$  は表面第 2 層以下に位置する固体原子の初期状態によって生じる運動の一部から駆動される力である。この力は揺動散逸定理<sup>9)</sup> より, 記憶核  $\phi(t)$  と次の関係を持つ。

$$\langle f_R(t) f_R(0) \rangle = m\omega_0^2 k_B T_s \phi(t) \quad (2.4)$$

ここで  $\langle \dots \rangle$  は, 表面第 2 層以下に位置する固体原子の初期状態に関する平均である。もちろん  $\langle f_R(t) \rangle = 0$  である。 $k_B$  はボルツマン定数,  $T_s$  は固体 (表面)

の温度である。STM では中心極限定理を根拠にして、 $f_R(t)$  を定常ガウス過程に従うランダム力として扱う。

マルコフ近似と名づけられている近似法がある。マルコフ近似では記憶核  $\phi(t)$  を大きさが  $\int_0^\infty \phi(t) dt$  であるデルタ関数で置き換える。

$$\phi(t) = \frac{1}{4\omega_0} \delta(t) \quad (2.5)$$

このとき、表面第1層原子の運動方程式は次式となる。

$$m\ddot{x}_1(t) + m\omega_0^2 x_1(t) + \frac{1}{4} m\omega_0 \dot{x}_1(t) = -\frac{\partial}{\partial x_1} V(x_0 - x_1) + f_R(t) \quad (2.6)$$

また、ランダム力の相関も次式で与えられる。

$$\langle f_R(t) f_R(0) \rangle = \frac{1}{4} m\omega_0 k_B T_S \delta(t) \quad (2.7)$$

## 2.2 吸着ポテンシャル

目標とする Cu 表面での希ガス吸着系は詳細な研究が少なく、希ガス吸着の基本的な情報である吸着位置や吸着エネルギーの実測値が見あたらない。したがって、Cu 表面と入射する希ガス原子間の相互作用ポテンシャルについては、その形は仮定に頼らざるを得ない。ここでは、9-3 Lenard-Jones ポテンシャルの内、平衡位置  $a$  と吸着エネルギー  $V_b$  の2つで関数形が決まるような、パラメータが少ない形<sup>10)</sup>を使う。

$$V_0(x) = \epsilon \left\{ \frac{1}{15} \left( \frac{\sigma}{x} \right)^9 - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{x} \right)^3 \right\} \quad (2.8)$$

基盤金属が Pt では、Ar/Pt や Xe/Pt で色々な吸着ポテンシャルが提唱されている<sup>11)</sup>。そこでは概して  $a \approx 0.3 \text{ nm}$  なので、Cu 表面上でも  $a = 0.3 \text{ nm}$  とする。吸着ポテンシャルを決めるためのもう一つのパラメータである吸着エネルギー  $V_b$  は、低温 (表面温度) における孤立吸着確率が実験データを再現するように選ぶ。

希ガス原子が表面に入射したとき、その入射位置近くに吸着希ガス原子が既に存在すれば、その入射希ガス原子は吸着希ガス原子によるポテンシャルを感じるはずである。この吸着希ガス原子によるポテンシャルには等方的12-6 Lenard-Jones 対ポテンシャルを用いる。

$$V_a(R) = 4\epsilon_a \left\{ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} \quad (2.9)$$

ここで  $R$  は吸着希ガス原子対の間隔である、この表

式に含まれるパラメータの値は第2ビリアル係数から決定された値を用いる<sup>12)</sup>。ちなみこのポテンシャルでの最小値  $-\epsilon_a$  である。

本稿では系を1次元で扱っている。したがって吸着希ガス原子がその近くに入射する希ガス原子に反映させるには、近似が必要となる。ここでは既吸着希ガス原子も入射サイトとは異なる固体原子からランダム力を受けているとする。このとき入射希ガス原子に対する吸着希ガス原子によるポテンシャルは、

$$V_a(x_0 - x_1) = V_{a'}(\sqrt{(x_0 - x_1)^2 + b^2}) \quad (2.10)$$

となる。ここで  $x_1$  は吸着希ガス原子の位置である。また、 $b$  は隣接吸着希ガス原子間の距離である。このとき、入射希ガス原子の運動方程式は次式となる。

$$M\ddot{x}_0(t) = -\frac{\partial}{\partial x_0} V(x_0 - x_1) - \frac{\partial}{\partial x_0} V_a(x_0 - x_1) \quad (2.11)$$

## 2.3 吸着確率

実験状況によって、得られる吸着確率の値は変化する。入射ガス原子が一定のエネルギー (運動エネルギー) に揃えられている場合は、入射ガスのもつ入射エネルギー  $\epsilon_0$  と固体表面温度  $T_S$  に依存するマイクロカノニカル吸着確率  $s(\epsilon_0, T_S)$  が得られる。入射エネルギーは、入射原子が表面から十分離れた自由空間で持っている運動エネルギー、と定義する。温度が  $T_G$  の熱平衡状態にあるガスに固体表面を曝したときは、カノニカル吸着確率  $S(T_G, T_S)$  が得られる。カノニカル吸着確率はマイクロカノニカル吸着確率を用いて

$$S(T_G, T_S) = \frac{1}{k_B T_G} \int_0^\infty d\epsilon_0 s(\epsilon_0, T_S) \exp(-\epsilon_0/k_B T_G) \quad (2.12)$$

で与えられる。本稿においては、前述した Zeppenfeld たちの観測結果を参照する。Zeppenfeld たちはリークバルブで希ガスを導入したので、彼らが測定したのはカノニカル吸着確率と考えられる。したがって、まずマイクロカノニカル吸着確率を計算し、(2.12) 式を使ってカノニカル吸着確率を見積もる。

## 3. 計算結果

### 3.1 Markov 近似の妥当性

Cu 固体の振動はデバ依モデルで扱った。バネ定数に表れる周波数をデバ依周波数とする。このとき Cu 表面を想定すると、 $\omega_0 = 4.14 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  となる。既吸着希ガス原子の隣接サイトにおける吸着確率の増大は、希ガス原子が Ar の場合が際立っている。したがって、

ここでは入射希ガス原子として Ar を想定した。ここでの吸着確率はカノニカル吸着をさし、以後特別に断らない限り、吸着確率はカノニカル吸着確率の意味で使う。

古典力学的描像では  $T_s = 0\text{K}$  で、熱運動に起因するランダム力は存在しない。したがって、入射 Ar 原子が吸着するかどうかは Ar 原子がもつ入射エネルギー  $\epsilon_0$  と吸着エネルギー  $V_B$  によって決まる。換言すれば、入射エネルギー閾値  $E_c$  が存在し、この  $E_c$  以上のエネルギーをもって入射した Ar 原子は吸着しない。 $E_c$  の  $V_B$  依存性を求めるために、入射原子と表面原子の運動方程式を、修正オイラー法で時間の刻み幅を  $2.5 \times 10^{-15}\text{s}$  程度として数値積分した。ただし、数値積分は入射原子が表面原子から  $1\text{nm}$  離れた位置から始めた。入射 Ar 原子はポテンシャルの斥力部分 (これ以後は壁と表現する) に衝突し、跳ね返る。吸着か散乱かの判定は、 $E_1$  を入射 Ar 原子がもつエネルギーとして、表面原子から  $1.5\text{nm}$  離れた位置で行った;  $E_1 < 0$  なら吸着。もちろん、 $1.5\text{nm}$  の位置まで跳ね返らない原子はもちろん、吸着とした。このような計算から得られた  $E_c$  の  $V_B$  依存性を図 1 に示す。

次に衝突におけるエネルギー移行を調べた。Cu 表面における Ar 原子の吸着エネルギーを仮に  $V_B = 500\text{K}$  と選び、入射 Ar 原子のエネルギー移行を計算した。入射 Ar 原子のエネルギーが  $\epsilon_0 = 10\text{K}$ ,  $50\text{K}$ ,  $500\text{K}$  のそれぞれ場合において、入射 Ar 原子のもつエネルギー  $E_1$  の時間依存性を図 2 に示す。細線がマルコフ近似を適用した場合である。近似に関係なく、入射 Ar 原子は表面原子の壁を押し返す際に大きなエネルギーを失い、直後の壁に押し返される時にエネルギーを得てい

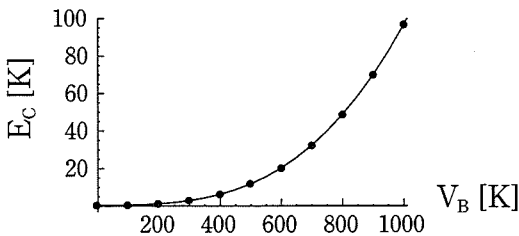


図 1  $T_s = 0\text{K}$  における入射エネルギー閾値  $E_c$  の吸着エネルギー依存性  
横軸が吸着エネルギー、縦軸が吸着に対する入射エネルギーの閾値である。閾値以上の入射エネルギーをもつ Ar 原子は吸着しない。閾値は吸着エネルギーが増すにつれて急速に増大する。

ることが判る。Ar 原子は壁に到達するまでにエネルギーを損失するが、その値は無視できるほどに小さい。壁との衝突過程で失うエネルギーは入射エネルギーが高いほど大きくなる。マルコフ近似では損失エネルギーが低めに評価され、その程度は入射エネルギーが増大するにつれて顕著になる。しかしカノニカル吸着確率では、(2.12) 式より入射エネルギーが低い場合に重みが付いて吸着確率が評価されるので、高入射エネルギーにおける近似の悪さは抑止されると考えられる。したがって、以後のトラジェクトリーの計算にはマルコフ近似を用いてある。

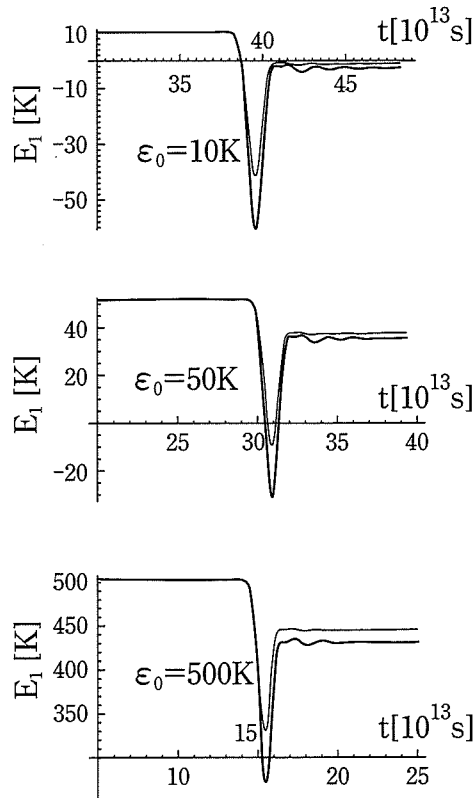


図 2 入射 Ar 原子がもつエネルギー  $E_1$  の時間依存性  
 $\epsilon_0$  は入射エネルギーである。太線が記憶核を用いた場合、細線がマルコフ近似を用いた場合である。図の横軸は時間でその単位は  $10^{-13}\text{s}$  である。縦軸の単位は  $\text{K}$  である。図においてそれぞれ描画範囲が異なっていることに注意。 $\epsilon_0 = 10\text{K}$  の場合は吸着する。

### 3.2 孤立吸着アルゴン原子の吸着エネルギー

Zeppenfeld たちの実験結果は、室温程度の Ar ガスが表面温度30K の Cu 表面に孤立吸着する確率が0.15あたりであることを示している。Ar の吸着位置を  $a = 0.3\text{nm}$  と仮定して、この観測結果を再現するような吸着エネルギーを探った。 $T_s = 30\text{K}$  と固定して  $V_B$  を100K から1400K までの範囲で、マイクロカノニカル吸着確率  $s(\epsilon_0, T_s)$  を100個のトラジェクトリーの平均より算出した。得られた  $s(\epsilon_0, T_s)$  の入射エネルギー依存性の1例を図3に示す。 $s(\epsilon_0, T_s)$  の  $\epsilon_0$  に関する関数形は、概して  $\epsilon_0 \approx 0$  あたりを除いて指数関数的である。これは有限温度の効果で、絶対零度で存在した吸着のための入射エネルギー閾値をほかし、励起状態への移行確率が Boltzmann 分布に支配されているからであると考えられる。低入射エネルギーでの  $s(\epsilon_0, T_s)$  を  $s_0$  とすると、 $s_0$  の  $V_B$  依存性は弱く、概して0.5あたりから0.7あたりまでゆっくりと変化する。

カノニカル吸着確率は、得られた  $s(\epsilon_0, T_s)$  滑らかな曲線フィティングを行い、(2.12) 式に当てはめて数値積分を行うことによって計算した。採用した曲線の関数形は  $c_1 \exp(-c_2 \epsilon_0) / [1 + (c_2 \epsilon_0)^2]$  である。フィティングの程度は図3に示されている。得られたカノニカル吸着確率の  $V_B$  依存性を図4に示す。

(2.12) 式に含まれる指数関数の効果で、カノニカル吸着確率は  $V_B$  が増加しても、大きく変化しない。大きなカノニカル吸着確率が実現されるためには、 $s_0$  が大きくなる必要があると結論される。カノニカル吸着確率が0.15あたりを与えるのは、 $V_B \approx 750\text{K}$  である。この吸着エネルギーは Xe/Pt での吸着エネルギー $\sim 1000\text{K}^{11)}$ と同程度の大きさであり、単純な1次元モデルでも、吸着エネルギーに関して希ガス吸着の大まかな様相を説明できたと考えられる。

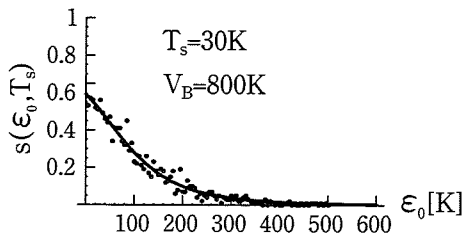


図3  $T_s = 30\text{K}$  でのマイクロカノニカル吸着確率  $S(\epsilon_0, T_s)$   
横軸は入射エネルギー、縦軸は吸着確率である。吸着確率は運動方程式を実線は滑らかなフィティング曲線である。このフィティング曲線がカノニカル吸着確率の計算に使われる。

でも、吸着エネルギーに関して希ガス吸着の大まかな様相を説明できたと考えられる。

### 3.3 吸着アルゴン原子間相互作用

吸着 Ar 原子間の相互作用としては、第2ピリアル係数から決定されるパラメータを用いて得られる12-6 Lenard-Jones ポテンシャルを用いた； $\sigma = 0.341\text{nm}$ ,  $\epsilon_{Ar} = 120\text{K}$ 。このポテンシャルは、Ar 原子間距離が  $0.382\text{nm}$  であるときに最小となる。それゆえ、安定吸着 Ar 原子間の距離はこの  $0.382\text{nm}$  を採用した。このとき入射 Ar 原子が感じる実効ポテンシャルは、吸着 Ar 原子が存在しないときに比べて、 $\epsilon_{Ar} = 120\text{K}$  だけ深いポテンシャルを感じることになる。孤立吸着 Ar 原子の吸着エネルギーを  $750\text{K}$  として、吸着 Ar 原子の存在を含めた場合の吸着確率を計算した。計算手順は以前と同様に運動方程式を数値積分してマイクロカノニカル吸着確率を評価し、それからカノニカル吸着確率を導いた。得られた吸着確率は0.20となった。この値は、孤立吸着の場合で吸着エネルギーを単に  $870\text{K}$  と選んだ場合の吸着確率とほとんど同じである。吸着 Ar 原子の効果は、吸着確率を約0.05だけ増加させるにすぎない。図4に得られた結果を示している。

Ar/Cu における吸着確率の被覆率依存性を調べた実験において、Modified Kisliuk 模型を使った最良フィティングでは、低被覆率領域で、 $s_{mk}(\theta) \approx 0.15 + 1.35\theta$  となる。 $s_2$  を孤立吸着 Ar 原子の隣接サイトにおける吸着確率、 $s'_2$  を孤立吸着 Ar 原子上に入射した Ar 原子がその隣接サイトのいずれかに吸着する確率とする。

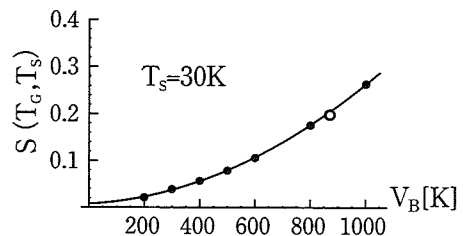


図4 カノニカル吸着確率  $S(T_g, T_s)$  の吸着エネルギー依存性  
表面温度は  $T_s = 30\text{K}$  である。横軸はガス温度、縦軸はカノニカル吸着確率である。大きい黒点は吸着エネルギーを  $750\text{K}$  として、吸着 Ar 原子の隣接サイトに入射した Ar 原子のカノニカル吸着確率である。白抜きは吸着 Ar の効果を含め、 $V_B = 750\text{K}$  として計算より得られたカノニカル吸着確率。

このとき、低被覆度領域において、吸着確率は、 $s(\theta) \approx s_0 + |z(s_2 - s_0) + s_2' - s_0| \theta$  となる。ここで  $z$  は配位数である。 $z=6$  として、しかも  $s_2'$  を過大に  $s_2'=1$  と評価しても、ここで得られた計算値  $s_2 \approx 0.2$  を適用すると  $s(\theta) \approx 0.15 + 1.15\theta$  となるだけで、カノニカル吸着確率の初期増加率は1.35に程遠い。実験結果は低被覆度領域に限れば、 $s_{exp}(\theta) \approx 0.15 + 1.8\theta$  であり、違いはより大きくなる。1次元モデルの範囲でカノニカル吸着確率の大きな初期増加率を説明するには、吸着エネルギーが Ar 吸着によって飛躍的に増加するとしなければならない。その場合の吸着エネルギーの増加は約400K 以上と見積もらなくてはならなくなってしまう。約400K にもなる吸着エネルギーの増加は単純な Ar 原子間相互作用の約4倍にも達する数値であり、不合理と考えられる。

#### 4. 考 察

吸着確率  $s_2$  を0.2より大きくしうる要因について考察する。固体を1次元で扱うモデルでは実験結果を再現するような  $s_2$  の高まりが導出できなかった。1次元モデルで考慮されていない吸着プロセスが  $s_2$  を増加させると考えられる。1次元モデルでは、表面上のプロセスとして重要な拡散が考慮されていない。この拡散プロセスが  $s_2$  を高める可能性があると考えられる。

1次元モデルから得られた知見を2つ挙げておく。

(i) 入射希ガス原子はそれが壁に衝突した時間帯で表面原子と大きくエネルギー交換を行い、それ以外の時間帯ではエネルギー交換がほとんどない。(ii) カノニカル吸着確率が大きく増加するためには、入射エネルギーが0近傍におけるミクロカノニカル吸着確率  $s_0$  が上昇しなければならない。この2つの知見をもとにすれば、 $s_2$  の高まりを実現するようなプロセスとして表面拡散が考えられる。すなわち、いったん固体表面の壁に衝突した入射希ガス原子の中で、衝突後に所有するエネルギーが比較的小さい原子は、気相へ変える途中に既吸着希ガス原子の引力を感じてその吸着希ガス原子近くへ拡散し、そしてその吸着希ガス原子と衝突すると考えられる。この衝突によってまたもエネルギーを損出して、既吸着希ガス原子の周りで吸着状

態に至る。このようなプロセスが支配的であれば、 $s_0$  と実効的配位数が大きくなり、 $s_2$  の高まりが期待される。

#### 5. ま と め

銅表面に入射する希ガス (特に Ar) の孤立吸着確率を、1次元モデルで扱い、実験結果を再現するための Ar 吸着エネルギーを計算した。得られた数値  $V_0 \approx 750$  K は、他の希ガス吸着系の数値と比較しても、妥当であると考えられる。

銅表面において観測されている孤立吸着希ガス原子の周りでの吸着確率増大は、1次元モデルでは説明がつかなかった。しかしながら、1次元モデルから得られた知見を参考にすると、表面拡散を考慮すれば、その高まりが説明できると期待される。

#### 参 考 文 献

- 1) A. Zangwill: *PHYSICS AT SURFACES* (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS)
- 2) P. Kisliuk: *J. Phys. Chem. Solids* **3** (1957) 95.
- 3) C.R. Arumainayagam, J.A. Stinnett, M.C. McMaster and R.J. Madix: *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 5437.
- 4) P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel, R. David, G. Comsa: *Surf. Sci.* **318** (1994) L1187.
- 5) 大富, 佐々木, 上田: 福岡工大研究論集**29**(1996) 131.
- 6) R.J. Rubin: *Proc. of the International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics* (Interscience Publishers Inc., New York, 1958) **155**.
- 7) R. Zwanzig: *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1173.
- 8) S. A. Adelman and J.D. Doll: *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2375.
- 9) H. Mori: *Prog. Theoret. Phys.* **33** (1956) 423
- 10) H.J. Kreuzer and Z.W. Gortel: *Physisorption Kinetics* (Springer Verlag, Berlin)
- 11) J.C. Tully: *Surf. Sci.* **111** (1981) 461.
- 12) P.A. Egelsraff: *An Introduction to the Liquid State* (ACADEMIC PRESS, London and New York)