



Title	分布函数法の理論
Author(s)	慶伊, 富長; KEII, Tominaga
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 13, 29-44
Issue Date	1956-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22506
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_P29-44.pdf



分布函数法の理論

慶伊富長
(北大触媒研究所)
(昭和31年3月受理)

A Note on the Method of Distribution Function

Tominaga KEI

Abstract

The method of distribution function in the problem of adsorption on non-uniform surfaces has been re-examined. It has been pointed out that there is an analogy between the equation of the Langmuir adsorption used there and the Fermi distribution function, and an improved approximation method has been proposed.

Extending this method to the problem of adsorption velocity, the Elovich equation etc. have been derived. Some considerations have been given to the grounds of the method and to the relation between the method and the treatments by Horiuti and Temkin who took the cooperative adsorption on uniform surfaces into account.

まえがき

触媒表面が活性的(触媒反応又は吸着について)に不均一であるか, 均一であるか, という問題が30年前から議論され未だに解決していない。現在の不均一説が, その有力な武器としているものに分布函数法がある。本研究は, 分布函数法の理論的吟味を主内容とする。

先ず分布函数法の一般的手法と問題点を記し, 本研究の目的と意義を明かにしておく。

吸着エネルギー ϵ を与えるべき吸着点数の分率を $f(\epsilon)$ とする。吸着エネルギーの上, 下限を夫々 ϵ_m, ϵ_l として

$$\int_{\epsilon_l}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon = 1. \quad (1)$$

同一吸着エネルギーの吸着点が, 平衡において吸着粒子に占められる確率, すなわち吸着率を $\theta(\epsilon)$ で表わせば, 全吸着点についての平均値,

$$\bar{\theta} = \int_{\epsilon_l}^{\epsilon_m} f(\epsilon) \theta(\epsilon) d\epsilon \quad (2)$$

は, 観測される吸着率である。一般に, $\theta(\epsilon)$ を次の Langmuir 式(吸着粒子は吸着点1箇に吸

着し、吸着粒子間に相互作用がないところの、所謂 ideal localized 吸着の式) で表わす。

$$\theta(\epsilon) = aPe^{\epsilon/kT} / 1 + aPe^{\epsilon/kT} \quad (3)$$

ここで、 P は吸着平衡圧、 a は常数。

(3) を (2) に用いて、実測と一致するような、 $f(\epsilon)$ (これを分布函数とよぶ) を見出すのが、分布函数法の一般的手法である。

このような分布函数法は、極めて新しいものではないが、最近、永廻¹⁾、Halsey, Taylor²⁾ が、 $f(\epsilon)$ として指数函数型を使用し、実験式 Freundlich 式を得たことによつて注目された。Sips³⁾ は、(2) の上下限を $\pm\infty$ とし、 $\bar{\theta}$ が与えられているときに適合する $f(\epsilon)$ を見出す数学的方法のあることを示した。Roginsky⁴⁾ は、(3) が第1図のごとき曲線であることを注目し、 $f(\epsilon)$ が ϵ について急激に変らない、 ϵ_l と ϵ_m との開きが充分大きい、と断つたうえで、

$$\bar{\theta} = \int_{\epsilon_{II} = -kT \log aP}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon \quad (4)$$

を用いれば、厳密に積分して得られたものと略同一の結果が、得られることを示し、さらに (4) より導かれる次の関係

$$f(\epsilon_{II}) = -(\frac{d\bar{\theta}}{d\epsilon_{II}}) = -(\frac{d\bar{\theta}}{dP})(\frac{dP}{d\epsilon_{II}}) = \frac{1}{kT} (\frac{d\bar{\theta}}{d \ln P})_P = \frac{1}{a} e^{-\epsilon/kT} \quad (5)$$

が、 $f(\epsilon)$ を求める近似的な方法として役立つはずだと述べた。梅田、寺西、多羅間⁵⁾ は、上下限を有限とし、いろいろな $f(\epsilon)$ について、厄介な積分を完全におこない、各種の理論等温線 $\bar{\theta}$ を求め実験と比較した。彼等は、 $\bar{\theta}$ に Clapeyron-Clausius 式を適用し、吸着熱曲線を得、それと分布函数との関係を吟味した。

以上が、現在の分布函数法の概要である。この方法の内部で問題となつた点は、積分限界に関するものであつた。Hill⁶⁾、梅田等⁵⁾、Hepler⁷⁾ 等は Halsey, Taylor²⁾、Sips³⁾ が、(2) の積分の上下限を $\pm\infty$ としたことを、次の理由によつて非難した。積分領域 $\epsilon < 0$ は吸着のおこらないはずの “repulsive energy sites” への吸着がおこるとしている、Halsey, Taylor²⁾ の $f(\epsilon) = ce^{-a\epsilon}$ の場合、 $\pm\infty$ に亘つて積分すると、正規化条件 (1) が無限大となつてしまい、有限

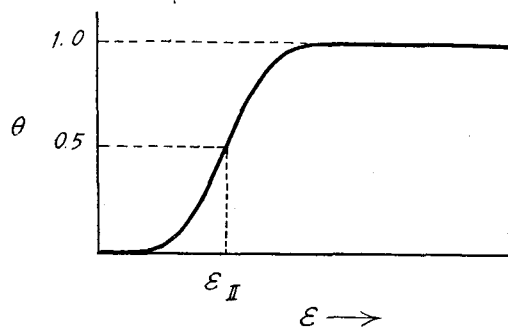


Fig. 1.

1) 永廻, 膠質学論叢 (昭和17年).

2) Halsey and Taylor, J. Chem Phys. 15, 624 (1947).

3) Sips, J. Chem. Phys. 16, 490 (1948).

4) Taplin et al., Adv. Catalysis, V. の紹介.

5) 梅田, 寺西, 多羅間, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 32, 109 (1954).

6) 7) 引用.

7) Helper, J. Chem Phys. 23, 2110 (1955).

であるべき表面吸着点総数が無限大となつてしまう。これが非難の理由である。Halsey⁸⁾はこれに応じて、 $\pm\infty$ を採用することは、積分を容易にするための手段であり、 $\bar{\theta}$ の結果への誤差は小さいだろうからかまわない、といっている。Sips⁹⁾は、 $\bar{\theta}$ が Freundlich 型となる場合には、吸着点が無限大となるのは当然だ、と反論している。

では、積分の上下限は有限に採らなければ物理的に意味がないものであろうか、Roginskyの簡単な近似式は常により近似なのであろうか、さらに、この方法で決定される $f(\epsilon)$ はいかなる物理的意味をもつものであろうか。

以下に、現在の分布函数法の立場を承認したりえて、これらに理論的解釈を与えてみたい。また、吸着速度の問題への拡張を試みる。更に、均一説の立場は、常にこの方法の下位に立たねばならない、ということはない、ことを示そうと思う。

§1. 分布函数法の定式化

吸着がおこつたときに与えるべき吸着エネルギーが、 ϵ と $\epsilon+de$ との間にある吸着点数の分率を $f(\epsilon)$ とかく。 ϵ の可能な範囲を ϵ_1 から ϵ_m までとすれば

$$\int_{\epsilon_1}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon = 1 \quad (6)$$

この $f(\epsilon)$ は次の場合を含むものとする。

$$\left. \begin{aligned} f(\epsilon) &= \delta(\epsilon - \epsilon_0) = 1 & \epsilon &= \epsilon_0 \\ &= 0 & \epsilon &\neq \epsilon_0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

吸着の前後で $f(\epsilon)$ は不変であると仮定する。気相の化学ポテンシャルが μ なるとき、 ϵ と $\epsilon+de$ との間の吸着エネルギーを与える吸着点群の吸着率を $\theta(\epsilon; \mu)$ とかけば、全吸着点についての平均値 $\bar{\theta}(\mu)$ は

$$\bar{\theta}(\mu) = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_m} f(\epsilon) \theta(\epsilon; \mu) d\epsilon \quad (8)$$

であり、吸着等温線を表わす。

$\bar{\theta}(\mu)$ までの積分吸着エネルギー \bar{Q} は

$$\bar{Q} = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_m} \epsilon f(\epsilon) \theta(\epsilon; \mu) d\epsilon \quad (9)$$

で与えられ、その一吸着粒子あたりの平均エネルギーは

$$\bar{Q}/\bar{\theta}(\mu) = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_m} \epsilon f(\epsilon) \theta(\epsilon; \mu) d\epsilon / \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_m} f(\epsilon) \theta(\epsilon; \mu) d\epsilon \quad (10)$$

また、微分吸着エネルギー $\bar{\epsilon}$ は

8) Halsey, Adv. Catalysis, IV, 259 (1952).

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \bar{\theta}(\mu)} \right) = \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \mu} \right) / \left(\frac{\partial \bar{\theta}(\mu)}{\partial \mu} \right) \\ &= \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_m} \varepsilon f(\varepsilon) \left(\frac{\partial \theta(\varepsilon; \mu)}{\partial \mu} \right) d\varepsilon / \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_m} f(\varepsilon) \left(\frac{\partial \theta(\varepsilon; \mu)}{\partial \mu} \right) d\varepsilon\end{aligned}\quad (11)$$

で与えられる。

以上は、分布函数法の理論形式を整えたにすぎない。従来、 \bar{Q} 、 $\bar{\varepsilon}$ の算出は、 $\bar{\theta}(\mu)$ に Clapeyron-Clausius 式を適用することによつてなされていた。(10)、(11)の使用は、それに較べて、より分布函数法として徹底している。

§ 2. $\theta(\varepsilon; \mu)$ 函数の役割

$\theta(\varepsilon; \mu)$ として使用されてきた Langmuir 式(3)は、次のようにも表わせる。

$$\frac{\theta(\varepsilon; \mu)}{1-\theta(\varepsilon; \mu)} = \frac{q_0}{p} e^{\varepsilon/kT} \quad (12)$$

但し、

$$p \equiv e^{-\mu/kT} = Q_0/N = Q_0 kT/P.$$

q_0 、 Q_0 は吸着粒子、気相粒子の分配函数、 μ は化学ポテンシャル、 $P=NkT$ は吸着平衡圧を、夫々表わす。吸着エネルギー ε は、かくて、気相粒子の最低ポテンシャル・エネルギー値より、下に測つたところの、吸着粒子の最低ポテンシャル・エネルギーである。気相の化学ポテンシャルは

$$\mu = kT \log P/kTQ_0 \quad (13)$$

であり、これと等しい値であるところの、吸着相の化学ポテンシャルは

$$\mu = -\varepsilon + kT \log \left(\frac{1}{q_0} \frac{\theta(\varepsilon; \mu)}{1-\theta(\varepsilon; \mu)} \right) \quad (14)$$

で表わされる。

(12)において、 $kT \log (q_0 P/kTQ_0) \equiv -\mu'$ とおけば

$$\theta(\varepsilon; \mu) = 1/1 + e^{(\mu' - \varepsilon)/kT} \quad (15)$$

または、

$$1-\theta(\varepsilon; \mu) = 1/1 + e^{(\varepsilon - \mu')/kT} \quad (16)$$

とかける。Langmuir 的吸着、すなわち、ideal localized 吸着を採っていることは、吸着粒子は、吸着点に束縛され、振動および廻転の自由度しか持たない、と仮定していることである。故に、吸着粒子の分配函数は、振動および廻転の分配函数の積であつて、大体 1 の程度である。そこで、 $-\mu' \equiv \mu$ である。また、通常の温度では、 $Q_0 \sim 10^{24}$ 、一気圧では、 $N \sim 10^{19}$ 、であるから、通常の吸着実験状況では、

$$\mu' \doteq -\mu \gg kT > 0$$

であることがわかる。

$\theta(\epsilon; \mu)$, 及び $1-\theta(\epsilon; \mu)$ の ϵ による変化は第2図のごとくである。

すなわち,

$$\theta(\epsilon; \mu) \sim 1, \quad \epsilon > \mu'$$

$$\theta(\epsilon; \mu) = 0.5, \quad \epsilon = \mu'$$

$$\theta(\epsilon; \mu) \sim 0, \quad \epsilon < \mu'$$

である。この図を一見して、すぐ気が付くことは、所謂フェルミ分布函数との類似性である。この類似性はたんなる数式的なものではなく、物理的に意味のあるものである。

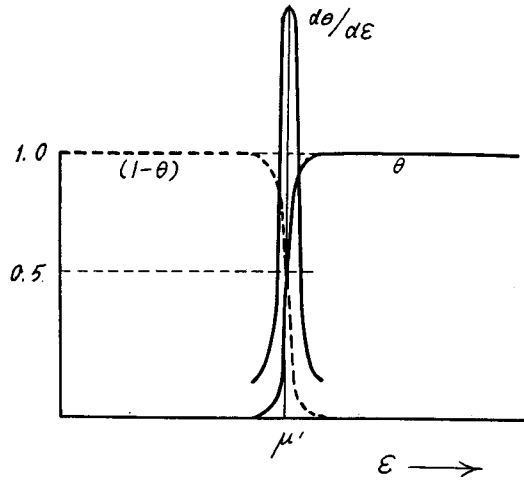


Fig. 2.

る。フェルミ粒子と同じく、この吸着粒子も1つの場所に1つだけしか入れない、という制限を受けているから同様な分布式が成立するのである。最低ポテンシャル・エネルギー ϵ_m (真空中の電子のポテンシャルを零として) の理想フェルミ電子系につき、各エネルギー状態 (吸着点) の状態密度を $f(\epsilon)$ とし、化学ポテンシャル μ が抑えられているときに、平均電子数、 $\bar{\theta}(\mu)$, を求めることと、分布函数法の方法とは、全く似ているのである。

§3. Halsey, Taylor の積分限界

問題となつた Halsey, Taylor²⁾ の $f(\epsilon) = ce^{-\epsilon/\chi_m}$ (c, χ_m は常数) は、 $\epsilon = -\infty$ で $+\infty$ となつてしまう。しかし、 $\bar{\theta}(\mu)$ を求めるさいには、被積分項に $\theta(\epsilon; \mu)$ を含む、これは、 $\epsilon < 0$ の領域では

$$\theta(\epsilon; \mu) \doteq e^{-(\mu' - \epsilon)/kT}, \quad \epsilon < 0$$

であるから、

$$f(\epsilon)\theta(\epsilon; \mu) = c \exp\left(-\mu' + \epsilon\left(1 - \frac{kT}{\chi_m}\right)\right) / kT \quad (17)$$

ここで $\epsilon < 0$ であるから、

$$1 > kT/\chi_m \text{ なら, } \epsilon \rightarrow -\infty \text{ で } f(\epsilon)\theta(\epsilon; \mu) \rightarrow 0,$$

$$1 < kT/\chi_m \text{ なら, } \epsilon \rightarrow -\infty \text{ で } f(\epsilon)\theta(\epsilon; \mu) \rightarrow +\infty.$$

となる。Halsey, Taylor の積分限界を非難する人々も、 $f(\epsilon) = ce^{-\epsilon/\chi_m}$ を用いれば、 $\bar{\theta}(\mu) \propto P^{kT/\chi_m}$ なる Freundlich 型が得られることは承認している。経験的に知られているように、Freundlich 型の圧力次数は1より小さい。即ち、 $kT/\chi_m < 1$ である。故に、Halsey, Taylor の積分は、 $-\infty$ まで広げてもよいのである。又、Hill が非難の理由としてあげた、“repulsive

energy sites, ($\epsilon < 0$ なる吸着点) への吸着がおこるとしていることになるから, $-\infty < \epsilon < 0 \rightarrow \infty$ 領域の積分は余計である”, というのは正しくない。 $P \rightarrow \infty$ になれば $\epsilon < 0$ の吸着点へも吸着がおこつてよいのであるから, 積分のなかに入ってくることは何等差支えない。但し, 平均として我々の観測にかかつてくる機会が, 通常の圧力, 温度では, ほとんど零であるようになっていけばよい。 $\theta(\epsilon; \mu)$ は, μ' 以下でほとんど零であつて, この要求を満足している。正規化条件は, この場合, たしかに無限大となつてしまう。しかし, 分布函数法における正規化条件は本質的なものではないのである。強いて議論をすれば, Sips が指摘しているごとく, Freundlich 型, $\bar{\theta}(\mu) \propto P^{kT/\lambda_m}$, は $P \rightarrow \infty$ で, $\bar{\theta}(\mu) \rightarrow \infty$ となるはずで, 即ち, 有限数吸着点への吸着ならば示すはずの飽和性, $P \rightarrow \infty$ で $\bar{\theta}(\mu) \rightarrow$ 一定値, を欠いているのであり, 恰も無限数吸着点への吸着の場合に相当している。また, 初期吸着熱値は無限大となる。もともと Freundlich 型等温式というものは実験的にも, 吸着量, 平衡圧のある範囲に成立するので全域を表わすことができないのである。

$\bar{\theta}(\mu)$ の計算において積分限界が問題となるのは, $\theta(\epsilon; \mu)$ がほとんど 1 であるところの, $\epsilon > \mu'$ の領域において, $f(\epsilon)$ が収斂しない場合である。そのさいには, 上限を有限にとる必要がある。下限は, $kT/\lambda_m > 1$ のような, 特別の場合を除けば, $\epsilon_i \ll \mu'$ ならどこでもよく, $\epsilon_i = 0$ とするのが便利である。何にせよ, $\bar{\theta}(\mu)$ を算出する積分の上下限は, 常数を実験式から決める便宜上, 積分値が有限常数となる一方を有限に固定しておけばよい。

§4. 近似計算

(15) のように $\theta(\epsilon; \mu)$ を表わせば, 次の関係があることに気がつく。

$$\frac{\partial \theta(\epsilon; \mu)}{\partial \mu} = - \frac{\partial \theta(\epsilon; \mu)}{\partial \mu'} = \frac{\partial \theta(\epsilon; \mu)}{\partial \epsilon}, \quad (18)$$

$$\frac{\partial \theta(\epsilon; \mu)}{\partial \epsilon} = 1/(1+e^x)(1+e^{-x})kT = \theta(\epsilon; \mu)(1-\theta(\epsilon; \mu))/kT \quad (19)$$

$$\text{ただし, } x \equiv (\mu' - \epsilon)/kT$$

(19) より, 微係数 $\partial \theta(\epsilon; \mu)/\partial \epsilon$ は, $x=0$, すなわち $\mu' = \epsilon$ のところで, $1/4kT$ なる高さをもち, $\pm x = 2kT$ ではその $1/10$, $\pm x = 5kT$ では, $1/150$ という, きわめて鋭いピークであることがわかる (第 2 図を見よ)。故に, (11) なる積分は, $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_m$ なる積分範囲のうち, ほとんど $\epsilon = \mu'$ 附近だけの積分の値, すなわち, $\mu' f(\mu')$ に近い値をもつことが予想される。 $f(\epsilon)$ が ϵ に無関係な一定値のときは, 全く μ' のところの値となり, $f(\epsilon)$ が μ' 附近で変化するならば, 若干 μ' のところの値から外れることになる。この性質は, (8) より (10) までの積分にも現われてくる。例えば, (8) は部分積分によつて

$$\bar{\theta}(\mu) = \int_{\epsilon_i}^{\epsilon_m} f(\epsilon) \theta(\epsilon; \mu) d\epsilon = F(\epsilon_m) \theta(\epsilon_m) - F(\epsilon_i) \theta(\epsilon_i) - \int_{\epsilon_i}^{\epsilon_m} F(\epsilon) \frac{\partial \theta(\epsilon; \mu)}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (20)$$

となるからである。ここで、 $F(\epsilon) = \int_{\epsilon_2}^{\epsilon} f(\epsilon') d\epsilon'$ 、また、 $\theta(\epsilon_m)$ 、 $\theta(\epsilon_l)$ は、夫々、 ϵ_m 、 ϵ_l における $\theta(\epsilon; \mu)$ の値を表わす。

(20)は、先に指摘したように、フェルミ電子系に関して、現われてくる積分であり、どの教科書にも紹介されているように、次のごとく与えられる。

$$\bar{\theta}(\mu) = F(\epsilon_m)\theta(\epsilon_m) - F(\epsilon_l)\theta(\epsilon_l) - \int_{\epsilon_2}^{\mu'} f(\epsilon) d\epsilon - G \quad (21)$$

ここで

$$G = \frac{(\pi kT)^2}{6} \left(\frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\mu'} + \frac{7(\pi kT)^4}{760} \left(\frac{d^3f(\epsilon)}{d\epsilon^3} \right)_{\mu'} + 0(f^{(5)}(\mu') + \dots)$$

先に述べたように

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_m - \mu' &\gg kT \\ \epsilon_l - \mu' &\gg kT \end{aligned} \right\}$$

ならば、 $\theta(\epsilon_m) \doteq 1$ 、 $\theta(\epsilon_l) \doteq 0$ 、であるから、上式は更に

$$\bar{\theta}(\mu) = \int_{\mu'}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon - G \quad (22)$$

となる。

$\theta(\epsilon; \mu)$ の性質から次のことがわかる。 $\theta(\epsilon; \mu)$ は、絶対温度 $T=0$ において、 $\epsilon < \mu'$ では零、 $\epsilon > \mu'$ では1、という階段型である。このことは、絶対零度では、 $\epsilon = \mu'$ のところまでびつちりと吸着粒子がつまり、それ以下の吸着エネルギーの吸着点は完全に空いているということを示す。

故に、 $f(\epsilon) = \text{const.}$ のときには、常に $\epsilon_m \rightarrow \mu'$ の間で $f(\epsilon)\theta(\epsilon; \mu) = f(\epsilon)$ であり、 $\mu' \rightarrow \epsilon_l$ の間で $f(\epsilon)\theta(\epsilon; \mu) = 0$ である。一般の $f(\epsilon)$ のときには、 μ' 一定 (μ 一定) で吸着粒子数 $\bar{\theta}(\mu)$ が決まっているところで絶対零度にした、と考える。そうすれば、 μ' からはずれたあるエネルギー、 ϵ_0 、まで完全につまって、それより小さいエネルギーの吸着点はすべて空という状態になるはずである。しかも、吸着粒子数 $\bar{\theta}(\mu)$ は変わらない。

故に

$$\bar{\theta}(\mu) = \int_{\epsilon_l}^{\epsilon_m} f(\epsilon)\theta(\epsilon; \mu) d\epsilon = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon \quad (23)$$

となる。 $\epsilon_0 = \mu'$ と仮定すれば、すなわち、(22)の G を省略すると、(23)は、Roginsky 式(4)となる。さて、 ϵ_0 と μ' との関係はどうか。(22)と(23)とを等置して

$$\int_{\epsilon_0}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon = \int_{\mu'}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon - G$$

これより

$$\int_{\mu'}^{\varepsilon_0} f(\varepsilon) d\varepsilon = G$$

左辺を μ' について展開し

$$(\varepsilon_0 - \mu')f(\mu') + \frac{(\varepsilon_0 - \mu')^2}{2!} f'(\mu') + \dots = \frac{(\pi k T)}{6} f'(\mu') + \dots$$

第一近似として、次をうる

$$\varepsilon_0 = \mu' + \frac{(\pi k T)}{6} \left(\frac{d \log f(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\mu'} \quad (24)$$

すなわち、 $f(\varepsilon)$ が増加函数ならば $\varepsilon_0 > \mu'$ 、減少函数ならば $\varepsilon_0 < \mu'$ であり、その開きは μ' における $f(\varepsilon)$ の変化率によつてきまる。

以下、同様にして、各積分の近似解を求めれば、(第一補正項まで)

$$\bar{Q} = \int_{\mu'}^{\varepsilon_m} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{(\pi k T)^2}{6} \left(\frac{d\varepsilon f(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\mu'} \quad (25)$$

これより

$$-\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \mu'} \right) = \mu' \left(f(\mu') + \frac{(\pi k T)}{6} f'(\mu') \right) + \frac{(\pi k T)^2}{3} f'(\mu') \quad (26)$$

$$-\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \mu'} \right) = f(\mu') + \frac{(\pi k T)^2}{6} f''(\mu') \quad (27)$$

$$\therefore \bar{\varepsilon} = \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \mu'} \right) \bigg/ \left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial \mu'} \right) \doteq \mu' \quad (28)$$

上式により、 $\bar{\theta}(\mu')$ は、 $\mu' = -kT \log q_0 P / kT Q_0$ とおけば等温式となり、 $\mu' = \bar{\varepsilon}$ とおけば吸着エネルギー曲線(吸着率と吸着エネルギーとの関係)になることがわかる。吸着エネルギーは殆んど吸着熱とみなしうるから、吸着熱曲線が等温式と同時に与えられたことになる。

(27) は、近似的に

$$-\frac{\partial \bar{\theta}(\mu)}{\partial \mu'} \doteq f(\mu') \quad (29)$$

すなわち、近似的に、等温線 $\bar{\theta}(\mu)$ を化学ポテンシャルで微分すること(又は温度一定で $-d\mu' = d\mu = kT d \log P$)によつて分布函数が得られることであり、同時に、吸着エネルギー曲線 $\bar{\theta}(\bar{\varepsilon})$ を吸着エネルギーで微分すること ($d\mu' = d\bar{\varepsilon}$)によつて分布函数法が得られることがわかる。

§5. 各種の $f(\varepsilon)$ と $\bar{\theta}(\mu')$

a) $f(\varepsilon) = b$

この場合には、分布函数の ε についての微係数はすべて零である。故に

$$\bar{\theta}(\mu') = \int_{\mu'}^{\epsilon_m} f(\epsilon) d\epsilon = b(\epsilon_m - \mu')$$

但し、正規化条件、

$$\int_{\epsilon_i}^{\epsilon_m} b d\epsilon = 1 \text{ より, } b = 1/(\epsilon_m - \epsilon_i) \equiv 1/u$$

かくて、等温式は次のごとくに与えられる。

$$\bar{\theta}(\mu) = \frac{\epsilon_m + kT \log q_0 P / kTQ_0}{u} \quad (30)$$

或は、 $\mu' = \bar{\epsilon}$ とおくことにより

吸着エネルギー曲線

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_m - u\theta \quad (31)$$

積分吸着エネルギーは、(25) より

$$\bar{Q} = \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_m^2 - \bar{\epsilon}^2)}{u} \quad (32)$$

1 粒子あたりの平均値は

$$\bar{Q}/\bar{\theta} = (\epsilon_m + \bar{\epsilon})/2 \quad (33)$$

となる。(30) は ϵ_m を対数のなかに含めて

$$\bar{\theta}(\mu) = \frac{kT}{u} \log cP \quad (34)$$

c : 常数

とも表わせる。この式は、所謂 Temkin 式と呼ばれるものと等しい。

b) $f(\epsilon) = ce^{-a\epsilon}$, c, a は常数

補正項が零とならない好例として、Halsey, Taylor と同様な分布函数の場合をしらべてみる。

$$\bar{\theta}(\mu') = \int_{\mu'}^{\infty} f(\epsilon) d\epsilon - G = \frac{c}{a} e^{-a\mu'} \left(1 + \frac{(a\pi kT)^2}{6} + \frac{7(a\pi kT)^4}{720} + \dots \right) \quad (35)$$

補正因子 $(1 + \dots)$ を c' とおけば、等温式は

$$\bar{\theta}(\mu) = \frac{cc'}{a} (P/kTQ_0)^{a kT} \quad (36)$$

となる。積分限界の考察のところ述べたように、圧力の次数、 akT は 1 より小さい。故に c' は殆んど 1 に等しいであろう。 $akT=1$ のときが補正の上限を与え、 $c' \approx 3.4$ となる。また、Clapeyron-Clausius 式を (36) に適用して、吸着熱を算出すれば、 c' から kT 程度の寄与がつけ加わることがわかる。

次に、積分吸着エネルギーは

$$\bar{Q} = \frac{c}{a^2} \left(1 - \frac{(\pi k T)^2}{6} \right) e^{-a\mu'} (1 - \mu') \quad (37)$$

吸着エネルギー曲線は、(35) の μ' を $\bar{\varepsilon}$ で置き換えて得られる次式で与えられる。

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{a} \log \frac{a}{cc'} \bar{\theta} \quad (38)$$

又は正規化条件

$$\int_{\varepsilon_1}^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

から求められる関係式

$$a/c' = e^{-a\varepsilon_1}$$

を用いて

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 - \frac{1}{a} \log \frac{\bar{\theta}}{c'} \quad (38)$$

とも表わせる。

ここで、(24) によつて

$$\varepsilon_0 = \mu' - \frac{a(\pi k T)^2}{6} \quad (39)$$

であることがわかる。

c) $f(\varepsilon) = a + b\varepsilon$, a, b は常数

正規化条件

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_m} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

より

$$\begin{aligned} a(\varepsilon_m - \varepsilon_1) + b(\varepsilon_m^2 - \varepsilon_1^2)/2 &= 1 \\ \bar{\theta}(\mu') &= a(\varepsilon_m - \mu') + b(\varepsilon_m^2 - \mu'^2)/2 - b(\pi k T)^2/6 \\ &= 1 - a\mu' - b\mu'^2/2 - b(\pi k T)^2/6 \end{aligned} \quad (40)$$

(24) によつて

$$\varepsilon_0 = \mu' + \frac{(\pi k T)^2}{6} \left(\frac{b}{ab\mu'} \right) \quad (41)$$

が得られる。(39) とちがひ、この式は、 $\varepsilon_0 - \mu'$ が μ' すなわち、 μ の値によつて変化することを示している。

§ 6. 吸着速度式と分布函数法

Roginsky¹⁾ は、表面活性点が活性化エネルギー e^* について分布しているものとし、分布

函数法を定圧吸着速度の問題に拡張した。分布を $f(\epsilon^*)$, 時刻 t における吸着率を $\theta(\epsilon^*; t)$ とし, その増加速度を次式で表わす。

$$\frac{d\theta(\epsilon^*; t)}{dt} = k_0 P (1 - \theta(\epsilon^*; t)) e^{-\epsilon^*/kT} \quad (42)$$

これを積分形になおすと

$$1 - \theta(\epsilon^*; t) = \exp(-k_0 P t e^{-\epsilon^*/kT}) \quad (43)$$

P は気相ガス圧を表わし, ここでは一定である。 t における $\theta(\epsilon^*; t)$ の全活性点についての平均値を $\bar{\theta}(t)$ とかけば,

$$1 - \bar{\theta}(t) = \int_{\epsilon_1^*}^{\epsilon_m^*} (1 - \theta(\epsilon^*; t)) f(\epsilon^*) d\epsilon^* = \int_{\epsilon_1^*}^{\epsilon_m^*} f(\epsilon^*) \exp(-k_0 P t e^{-\epsilon^*/kT}) d\epsilon^* \quad (44)$$

Keier は, 吸着率平衡の Roginsky の近似を用い, $\bar{\theta}(t) = at^{1/n}$ から $f(\epsilon^*) = He^{a\epsilon^*}$ (H, a : 常数) を得た, と云われる⁹⁾。又, Levin は (44) を積分方程式として一般的に解くことを試みた⁹⁾。

Roginsky の原著に接し得ないため詳細は不明であるが, Roginsky の出発点, (42), (43) 式は, 脱離速度を無視し, かつ, その一定ガス圧 P においては, 全活性点の平衡吸着率は 1 である, との仮定が含まれている。

次に, このような無視仮定をおこなわない厳密な取扱を次に示す。脱離速度を付け加えると, (42) の代りに

$$\frac{d\theta(\epsilon; t)}{dt} = k_a P (1 - \theta(\epsilon^*; t)) e^{-\epsilon^*/kT} - k_d \theta(\epsilon^*; t) e^{-\epsilon_d^*/kT} \quad (45)$$

添字 a は吸着, d は脱離に関する量を示す。 $t = \infty$ においては平衡が成立する。すなわち

$$\frac{\theta(\epsilon^*)}{1 - \theta(\epsilon^*)} = \frac{k_a}{k_d} P e^{\epsilon/kT}, \quad \frac{k_a}{k_d} P = \frac{Pq_0}{kTQ_0} = e^{\mu/kT} \quad (46)$$

なる関係がなければならない。(46) を用い, (45) を積分形とすれば

$$1 - \frac{\theta(\epsilon^*; t)}{\theta(\epsilon^*)} = \exp(-k_a P t \theta(\epsilon^*) e^{-\epsilon^*/kT}) \quad (47)$$

(46), (47) における $\theta(\epsilon^*)$ は, 活性化エネルギーが ϵ^* であるような活性点が, 気相化学ポテンシャル μ のときに示す平衡吸着率である。これらの諸式は, すべて, 無解離吸着についてのものである。解離吸着の場合も, 同様に取扱うことが出来る。例えば, $H_2 \rightarrow 2H(a)$ のような場合には, (47) の代りに,

$$\frac{\theta(\epsilon^*; t)}{1 - \theta(\epsilon^*; t)} = \left(\frac{\theta(\epsilon^*)}{1 - \theta(\epsilon^*)} \right) \tanh k_a P \left(\frac{1 - \theta(\epsilon^*)}{\theta(\epsilon^*)} \right) e^{-\epsilon_a^*/kT} \quad (48)$$

となる⁹⁾。

9) 慶伊富長, 触媒, 11, 1 (昭和30年).

ここでは、簡単のため無解離吸着に限って議論を進めよう。(47)には、 $\theta(\epsilon^*)$ が含まれているから、注意しなければならない。 ϵ^* について $\theta(\epsilon^*; t)$ を平均するという操作と、 $\theta(\epsilon^*)$ の ϵ^* についての平均操作とは同時におこなつてはいけない。何故ならば、 $\theta(\epsilon^*)$ は ϵ^* を与える活性点の平衡吸着率であつても、その値を定めるのは、 ϵ^* でなく ϵ なのである。故に、 $\theta(\epsilon^*)$ を一定値とし、まず $\theta(\epsilon^*; t)$ を $f(\epsilon^*)$ を使用して平均し、次で $f(\epsilon)$ を使用して、 $\theta(\epsilon^*)$ を平均する、といったことをおこなわなければならない。堀内-ポラニの規則*)のような、 ϵ^* と ϵ との何等かの関係が使用できる場合には簡単になるであろう。

いま、 $\theta(\epsilon^*) \equiv 1$ と仮定する。(47)より

$$\bar{\theta}(t) = 1 - \int_{\epsilon_l^*}^{\epsilon_m^*} f(\epsilon^*) \exp(-e^{(\mu^* - \epsilon_a^*)/kT}) d\epsilon^* \quad (49)$$

$$\text{ただし、} \quad \mu^* \equiv kT \log k_a P t$$

(49)の $\exp(-\exp(\mu^* - \epsilon_a)/kT)$ は、 $\epsilon_a^* < \mu^*$ のとき0、 $\epsilon_a^* > \mu^*$ のとき1、 $\epsilon_a^* = \mu^*$ のとき $1/e$ となり、 μ^* を境とするほぼ階段型である。前述した吸着平衡の $\theta(\epsilon; \mu)$ 函数と同様に、 \exp の因子は(49)の積分を簡易化する役割をここでも果しうる。故に、近似的に

$$\bar{\theta}(t) \doteq 1 - \int_{\mu^*}^{\epsilon_m^*} f(\epsilon^*) d\epsilon^* \doteq \int_{\epsilon_l^*}^{\mu^*} f(\epsilon^*) d\epsilon^* \quad (50)$$

これより

$$\frac{\partial \bar{\theta}(t)}{\partial \mu^*} = \frac{\partial \bar{\theta}(t)}{kT \partial \log t} = f(\mu^*) \quad (51)$$

なる近似的関係が得られる。前記 Keier は、(50)によつて計算をおこなつたものであろう。彼の $f(\epsilon^*) = H e^{a \epsilon^*}$ を(50)に用いれば、 $\bar{\theta}(t) \propto e^{a \mu^*} \propto t^{a k T}$ となり、 $a k T \equiv 1/n$ とすれば、彼の $\bar{\theta}(t) = a t^{1/n}$ となるからである。

よく知られた実験式であるところの Elovich 式は、 $f(\epsilon^*) = b$ なる分布を(50)に用いることによつて得られる。すなわち

$$\bar{\theta}(t) = b(\mu^* - \epsilon_l^*) = b(kT \log k_a P t - \epsilon_l^*) \quad (52)$$

$$\int_{\epsilon_l^*}^{\epsilon_m^*} f(\epsilon^*) d\epsilon^* = 1 \text{ より、} \quad b = 1/\epsilon_m^* - \epsilon_l^* \equiv 1/u^*$$

を用い、(52)を微分形にすれば

$$\frac{d\bar{\theta}(t)}{dt} = \frac{kT}{u^*} k_a P e^{-\frac{\epsilon_l^* + u^* \bar{\theta}(t)}{kT}} \quad (53)$$

(52), (53)は、よく知られている Elovich 式に他ならない。

*) 吸着率が小さいときには、吸着エネルギーが $\Delta\epsilon$ だけ大きくなれば、活性化エネルギーもそれにつれて、 $\Delta\epsilon/2$ だけ大きくなる (例えば堀内寿郎, 水素電極反応, 化学実験学)。

§7. 相互作用函数と分布函数

いままで述べてきたように、分布函数法では、吸着は相互作用のない localized 吸着を採用している。均一吸着点のみからなっている表面への吸着を前提して、Langmuir 式からの実測等温線や吸着熱曲線の外れを説明する場合には、吸着粒子間に相互作用を考慮することに依つてきた。その考えかたでは多くの実験を、分布函数法にくらべ、説明できないと云われている。ここでは、相互作用を考慮する考えかたは、分布函数法と同価値、或は、それ以上に妥当性を持つものであることを示したい。

i) 均一吸着点への相互作用のある吸着理論式

吸着粒子間の反撥ポテンシャルの最も簡単な考慮の仕方は、Bragg-Williams 近似と呼ばれ、吸着等温式

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{Pq_0}{kTQ_0} e^{(\epsilon_m - u\theta)/kT} \quad (54)$$

を与える。(54)に、Clapeyron-Clausius 式を適用し、 kT の項を省略すれば、吸着エネルギー、 $\bar{\epsilon} = \epsilon_m - u\theta$ 、が得られる。

さて、堀内等¹⁰⁾がそのニッケル水素電極反応の理論において使用した、(54)の一近似法がある。(54)を書直すと

$$\frac{\theta}{1-\theta} = e^{(\epsilon_m - u\theta - \mu')/kT} \quad (55)$$

$$\text{但し, } \mu' = -kT \log q_0 P / kTQ_0.$$

いま、 θ が 0 にも、また 1 にも、極めて近くないとすれば、圧力 P の変化、すなわち、 μ' の変化は、指数部分の θ の項の変化と、ほぼ打消し合っていないなければならない。簡単のために、左辺を 1 とすれば

$$\epsilon_m - u\theta - \mu' = 0 \quad (56)$$

或は

$$\mu' = -kT \log q_0 P / kTQ_0$$

を用いて、上式は

$$\theta = \frac{\epsilon_m}{u} + \frac{kT}{u} \log \frac{q_0 P}{kTQ_0} \quad (57)$$

となる。

(57)は分布函数 $f(\epsilon) = 1/u$ より求めた(30)と全く一致する。(56)の u は $\theta = 1$ における吸着 1 粒子あたりの相互作用ポテンシャルであるが、(30)の u と同じく、最高吸着エネルギーと最

10) G. Okamoto, J. Horiuti and K. Hirota, Sci. Pap. I. P. C. R. Tokio 29, 223 (1936).

低吸着エネルギーとの差であることに変わりがないから、常数を含めて全く一致しているのである。

θ における吸着エネルギーを $\bar{\varepsilon}(\theta)$ とかくと、(56) は

$$\bar{\varepsilon}(\theta) = \varepsilon_m - u\theta = \mu' \quad (58)$$

となつてゐることに気がつく。これは(28)と同じである。故に、分布函数法において成立している関係、 $\bar{\theta}(\mu') = \bar{\theta}(\varepsilon) = \bar{\theta}(-\mu)$ が、この場合にも成立していることがわかる。

そこで一般的に、吸着エネルギー曲線 (吸着熱曲線) が

$$\bar{\varepsilon}(\theta) = \varepsilon_m - g(\theta) \quad (59)$$

であるときには、(58) によつて直ちに

$$\begin{aligned} g(\theta) &= \varepsilon_m - \mu' \\ &= \varepsilon_m + kT \log \frac{q_0 P}{kTQ_0} \end{aligned} \quad (60)$$

とおいてよく、又、これが次式の一近似であるとみてもよい。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{q_0 P}{kTQ_0} e^{(\varepsilon_m - u\theta)/kT} \quad (61)$$

(60) がよく成立するためには、 θ が 0 にも 1 にも近くないとき、いいかえれば、 μ が ε_m にも、又、 $\varepsilon_m - u \equiv \varepsilon_i$ にも近くないときである。故に u が相当大きいときには近似は良く、小さいときには悪くなる。

ii) $g(\theta)$ と等温式

$g(\theta)$ (これをかりに相互作用函数と呼んでおこう) が、 $u\theta$ なるときには、先に示したように、Temkin 式が得られる。Temkin 式、 $\theta = A \log cP$ 、は $P \rightarrow \infty$ で $\theta \rightarrow \infty$ となる形となつてゐる。故に、1つの近似式と見たほうがよい。 $P \rightarrow \infty$ で $\theta \rightarrow 1$ となる飽和性を回復する意味で

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{q_0 P}{kTQ_0} \exp(\varepsilon_m - u\theta)/kT$$

が所要の等温式であるとしたほうが良い。

次に、 $g(\theta) = u \log \theta$ なるとき、或は、吸着エネルギーが

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_i - u \log \theta$$

であつた場合には、(60) より

$$\varepsilon_i - u \log \theta = -kT \log q_0 P / kTQ_0$$

書改めて

$$\log \theta = \frac{\varepsilon_i}{u} + \frac{kT}{u} \log \frac{q_0 P}{kTQ_0}$$

これは、Freundlich 型、 $\theta \propto P^{kT/u}$ であつて、 $f(\varepsilon) = c e^{-\varepsilon/u}$ として分布函数法で求めた結果と

同じである。

このように、任意の $g(\theta)$ をとれば、対応する等温式、吸着エネルギー曲線を見出すことが出来る。実験的には、吸着エネルギー曲線から $g(\theta)$ が決まる。

極端に云えば、 $f(\epsilon)$ を分布函数法から定めこれを分布函数と呼ぼうと、 $g(\theta)$ を上のようにして求めこれを相互作用函数と呼ぼうと、次に述べる例を除けば、等温線から吸着エネルギー曲線を導出する、又はその逆をおこなうに当つて、どちらがよいとは云えないのではあるまいか。1つだけ優劣のはつきりするのは、物理吸着にしばしば見られるところの、吸着熱が吸着率とともに増加する場合である。引力ポテンシャルの相互作用を考えれば、均一説で説明できる。しかし、分布函数法を適用すれば、分布函数が負となつてしまう。例えば、 $\bar{\epsilon} = a + b\theta$ であれば、(29) より

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \bar{\epsilon}} = f(\epsilon) = -\frac{1}{b}$$

となる。^{*)} 負なる分布函数というものはない。

iii) 吸着速度式と相互作用函数

反撥ポテンシャルのある場合、均一面への吸着速度式は

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \frac{kT}{h} G^* \frac{q_0^* P}{Q_0 kT} (1-\theta) e^{-(\epsilon^* + u^* \theta)/kT} \\ &\equiv K (1-\theta) e^{-u^* \theta / kT} \end{aligned}$$

G^* は表面活性点総数、 q_0^* は臨界系の分配函数、 u^* は臨界系が $\theta=1$ のとき周囲から受ける反撥ポテンシャルを表わす。上式は、 θ が1に近いときを除き、指数部分に対して小さい $(1-\theta)$ を省略すれば、Elovich 式 (53) と同型である。また、活性化エネルギーが

$$\bar{\epsilon}^* = \epsilon_i^* + u^* \log \theta$$

で与えられているときには、

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= K e^{-u^* \log \theta / kT} \\ &= K \theta^{u^*/kT} \end{aligned}$$

或は積分形にして、

$$\theta = \left(\frac{u^* K t}{kT} \right)^{1/\frac{u^*}{kT} + 1}$$

これは、Keier が問題とし、分布函数法から導き出せることを示した、実験式と同型である。

む す び

触媒表面不均一説が現在有力な武器としている分布函数法について理論的検討をおこなつ

^{*)} この部分の議論は、触媒研究所 戸谷助教授の御示唆に負うところが多い。

た。その根本仮定を承認して、まず定式化をなし、一般に注意されていないところの、吸着率に Langmuir 式を使用する仮定が、計算上大きな役割を持つていることを指摘し、それを利用して近似解法を見出した。二三の分布函数に適用すると共に、吸着速度の問題への拡張を試みた。最後に、均一説の立場に立ち、吸着粒子に相互作用がある場合の理論式の一近似法を拡張し、分布函数法と同程度に、吸着等温式と吸着熱曲線との脈絡をつけることを示した。

常に討論して下さる堀内所長、戸谷助教授に深くお礼を申し上げます。また、著者に分布函数法への興味を抱かせて下さった京大工多羅間、寺西両博士と梅田氏に厚く感謝の意を表します。