



Title	ニッケル結晶面に於けるエチレン分子吸着の確率表式について
Author(s)	松下, 三十郎
Citation	觸媒, 3, 55-67
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30391
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P55-67.pdf



ニッケル結晶面に於けるエチレン分子吸着の確率表式について⁽¹⁾

松下 三十郎

緒 言

今、 N 個のニッケル原子が直線的に或は平面的に規則的に配列してをり、その上に n 個のエチレン分子が吸着する場合を考へる。但し一個のエチレン分子は相隣れる二つのニッケル原子に同時に吸着するものとする ($n \leq N/2$)。かかる状況の下で起り得る種々なる吸着状態を、特に、或る特定の相隣れる一対のニッケル原子に注目して眺めれば、その二つに跨つて一個のエチレン分子が吸着してゐる場合もあり二個の孰れにも全然エチレンの吸着がない場合もあり片方だけが吸着されてゐる (その又隣と跨つて) 場合もあり、或は二個のエチレン分子の各々半分宛でこの一対のニッケル原子が覆はれてゐる場合も生じよう。堀内教授の平衡並びに反應速度の統計力學的理論⁽¹⁾に於て上の如き二原子吸着をなす不均一系の問題を扱ふときには、種々の平衡や反應速度の實算に當り、屢々、先づ今列擧せる如き各場合の起る確率を N, n の函數として表す事が必要となる。^(*) 然し、かかる確率の正確なる表式を求める事は、たとへ、ニッケル原子の配列として全面一樣なる單結晶面例へば (100) をとり、エチレンはその面上最短距離にある二つのニッケルに跨つてのみ吸着するものとし且つ吸着分子間の相互作用は無^(**)いとする、といふ如き最も單純化した場合に於ても數學的に可なり面倒な問題である。筆者は此處にかゝる問題を取扱ふ一つの新しき方法を示し、それに據つて、 n が N に比し充分小さい時 (即ち飽和吸着に遠い場合) には近似的に各確率が極めて簡單な函數を以つて表し得る事を示す。

1. 直 線 上 の 場 合

本節で扱はんとするのは、一直線上に等間隔で配列する N 個のニッケル原子に n 個のエチレン分子が吸着する場合である。^(***) この場合は問題は簡單であつて、ここに述べる如き方法を用ひず

(1) 觸媒研究所報告 第23號

(*) 例へば、この確率を用ひて不解離二原子分子の吸着恒温式が直に算出される。かゝる應用は續報の豫定。

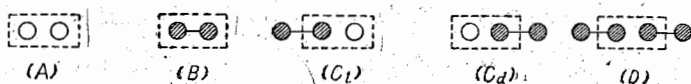
(**) 但し同一ニッケル原子に二つ以上のエチレンが吸着し得ないといふ點だけは認める。之が推論の前提になる。

(***) かゝる状況を實際上に求むれば、例へばニッケルの (110) 結晶面に於てその短間隔のニッケル原子間のみエチレンが吸着するとした場合、 n が N に對して餘り大きくない時には近似的に斯く取扱ふ事が出来る。

(1) 「觸媒」第二輯, p. 14.

とも直接の考察によりもつと簡単に正確に解ける（第三節参照）のであるが、今、問題の性質を概観し得る便宜と平面上の場合への應用に備へて、一般的に用ひ得る一方法を直線上の場合につき説明する事にする。

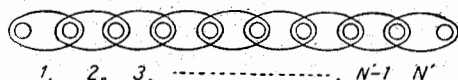
直線的に配列するニッケル原子にエチレンの如き二原子分子が吸着する場合には、一つの座席（隣接せる一對のニッケル原子をエチレン分子一個の吸着し得る場所として見るとき之を“座席”と呼ぶ事にする）については、起り得る状態は次の5つである。（點線の枠は注目する座席、白丸は吸着されないニッケル原子、黒丸はニッケル原子にエチレンの吸着した状態を示す）



第 1 圖

直線上の何處かに此の座席を指定した時、その座席に就いて以上の各場合の起る確率を N , n の函数として表さんとするのである。

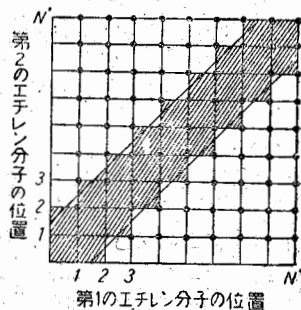
かかる確率を求める爲には、先づ N 個のニッケル原子に n 個のエチレン分子が吸着する悉ゆる吸着状態の總數が求められねばならない。此處ではそれを次の様な方法で求める。今このニッケル原子の配列上にとり得る總ての座席に第2圖の如く一端より順次に番號を附ける。座席の數を N' とすれば $N' = N - 1$ 。そこで、一邊 N' なる正方形を考へ、その直交せる二邊を座標軸とし (x, y) 、軸からの距離に應じて面上の各點に座標を與へる。然るときは $n = 2$ なるときの總ての吸着状態を此の正方形内の各格子點（座標軸上を除く）に對應せしめる事が出来る（第3圖）。



第 2 圖

但し此の場合2個のエチレン分子は區別出来るものとしてゐる（以下暫くエチレンの各分子が區別出来るものとして議論を進める）。尙、問題の前提として同一ニッケル原子に二つ以上のエチレンは吸着し得ないとしたから、圖上 $x = y$ 及び $x - y = \pm 1$ なる直線上の各點に對應する状態は

實在しない。偕、各格子點の左下の一劃はその格子點に附屬してゐるものとする（以下かかる單位の一劃を細胞と呼ぶ。細胞は常に格子點に一對一で附屬する）。全格子點の數はこの正方形の面積を表す數に等しいから、その中から實在しない状態に相當する圖の斜影部分を除いた白い部分の面積が $n = 2$ なる時の全状態數である。之を算定するに當り、斜影部分と白い部分との境界線を兩者の凹凸の中間を通る二本の直線 $x - y = \pm 1.5$ で置換し、この間に挟まれたる面積を以つ

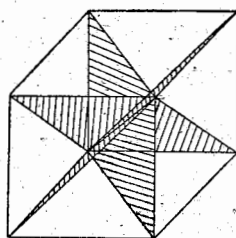


第 3 圖

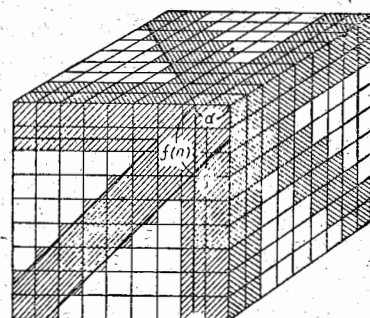
て近似的に斜影部分の面積とする（近似 I）。舊の正方形からこの部分を除けば残りの二つの白い部分は相寄つて一邊 $(N' - 1.5)$ なる小正方形を形づくる。故に求むる全状態数は近似的に $(N' - 1.5)^2$ と表し得る。

一般にエチレン n 個の場合、その悉ゆる吸着状態は、 $x_1, x_2, \dots, x_n$ ($0 \leq x_i \leq N'$) なる n 個の座標で定義される一邊 N' なる n 次元立方體中の各格子點に對應する。此の場合 $x_i = x_j$ (i, j に $1, 2, \dots, n$ の中より二つを選ぶ悉ゆる組合せをとる)……(i) で表される ${}_nC_2$ 個の $(n-1)$ 次元平面及び之等に夫々平行な $x_i - x_j = \pm 1$ 平面、に含まれる總ての格子點（即ち自己の座標の中に之等の式の孰れかを満足する一對を一組以上有する點）は實在しない状態に對應する。故に之等の平面上に中心を有する總

ての細胞は“斜影”を施されねばならない。さうすれば其の殘餘の“白い部分”の體積が一般に n 個の場合の吸着状態の總數になる。此の際 $x_i - x_j = \pm 1$ と $x_i - x_j = \pm 2$ とは夫々白い部分と斜影部分の限界である。即ち前者の内側に白い部分はなく後者の外側に斜影部分はない。今



第 4 圖



第 5 圖

その中間にある $x_i - x_j = \pm 1.5 \dots (ii)$ を以つて兩部分の境界線に置換し、之に挟まれたる部分を斜影部分とする。然るに此の立方體は平面 (ii) によつて對稱なる $n!$ 個の部分に分たれる。之に對し (ii) は (i) に平行にしてその兩側に對稱なる部分を區劃する平面である。斯くて、この立方體中より (ii) に挟まれたる部分を除き殘餘を結集して新しく n 次元立方體をつくる事が出来る。その一邊を $(N' - f(n))$ と置けば求むる全状態数は $(N' - f(n))^n$ と表される。後に證明する所に従ひ（註 1）、 $f(n) = 1.5(n-1)$ 。以上より、 n 個のエチレンを直線上に配列する N' 個の座席に座らせる座らせ方の數は、エチレン分子を區別し得るとした場合 $(N' - 1.5n + 1.5)^n$ と表し得る。故にエチレン分子を區別しない時の状態數を $Q(N, n)$ とすれば、

$$Q(N, n) = \frac{(N' - 1.5n + 1.5)^n}{n!} \quad (1)$$

次に之等の總ての状態の中で、指定された一座席が (A) なる状態（第 1 圖）にあるもの數を求める。今、注目する座席の番號を μ とすれば、求むる數は、 N' の中から $\mu-1, \mu, \mu+1$ の 3 つを除いた $N'-3$ 個の座席に n 個のエチレンを座らせる座らせ方の數に等しい。之の $N'-3$ 個の席は一般に曩の N' 個の如く連續してはゐないから、席數、エチレン數と状態數との關係も先の (1) と若干異なるのであるが、 n/N' が小さい時にはその差を無視することが出来る

(第三節参照). 故に今 μ が空いてゐる状態数を $Q(N'-3, n)$ を以つて表す (近似 II). 然るときは, (A) の確率を A として,

$$A = \frac{Q(N'-3, n)}{Q(N, n)} = \frac{(K-1.5)^n}{(K+1.5)^n} \quad (\text{但し } K \equiv N' - 1.5n)$$

次に (B) の場合の数. エチレン分子を區別さへしなければ, n 個の中 1 個が μ に座つてゐるものとして, 残りの「 $n-1$ 個のエチレンを $N'-3$ 個の座席に座らせる座らせ方の数」に等し

い. 先と同じ意味の近似に於て $Q(N'-3, n-1)$ と表される.

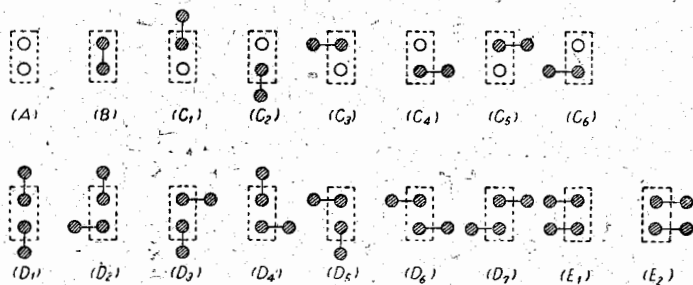
(C) の場合. $\mu-1$ に 1 個座らせ更に $\mu-2, \mu, \mu+1$ を空けてをけばよい. (C_a) の場合は $\mu+1$ に 1 個座らせ $\mu-1, \mu, \mu+2$ を空ける, 孰れの場合も状態数は $Q(N'-4, n-1)$.

(D) の場合. $\mu-1, \mu+1$ に 2 個座らせ残りの $n-2$ 個を $\mu-2, \mu-1, \mu, \mu+1, \mu+2$ の 5 席を除いた $N'-5$ の席に配る配り方の数, $Q(N'-5, n-2)$.

$$\begin{aligned} B &= \frac{Q(N'-3, n-1)}{Q(N, n)} = \frac{n K^{n-1}}{(K+1.5)^n}, \\ C &= \frac{Q(N'-4, n-1)}{Q(N, n)} = \frac{n(K-1)^{n-1}}{(K+1.5)^n}, \\ D &= \frac{Q(N'-5, n-2)}{Q(N, n)} = \frac{n(n-1)(K-0.5)^{n-2}}{(K+1.5)^n} \end{aligned} \quad (2)$$

2. 平 面 上 の 場 合

ニッケルの (100) 結晶面に於て, 最短距離にある二原子のみがエチレン吸着の座席たり得るとすれば, 一つの座席について起り得る状態は次の 17 だけである.



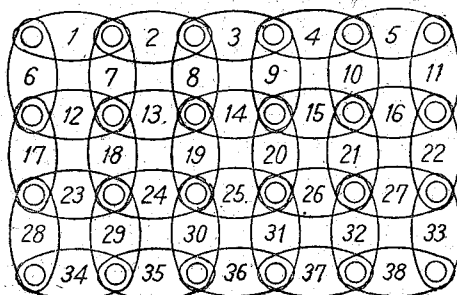
第 6 圖

所で平面上の場合は, N が同一であつても面の外廓の形状によつて, とり得る座席の数 N' は同一ではない. 然し面上に於ける座席の分布密度はニッケル原子の密度の 2 倍であるから, N が充分大きい時には略々 $N' = 2N$ と視てよい. 今便宜上, 外形が矩形をなす場合につき, 専ら

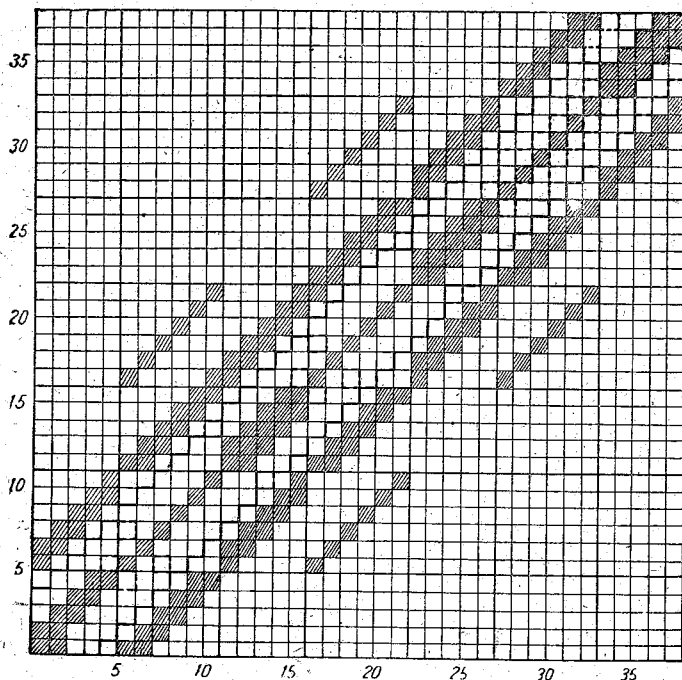
(*) 1 つのニッケル原子を 4 個の座席が共有し (周縁にあるものは例外), 1 つの座席は 2 個のニッケル原子を含む. 故に座席数はニッケル原子数の 2 倍である. 但しその爲には周縁にある原子数が全原子数に比し充分小なる事が必要である. 例へば原子が縦横夫々 N_A 個, N_B 個の矩形配列をなすときは $N' = 2N - (N_A + N_B)$ である.

N' と n との函数として上の各場合の起る確率を求める事にする。

諸 問題のニッケル面上にとり得る總ての座席に、例へば第7圖に示した如き順に一聯の番號を與へる。この番號は N' 迄ある。斯くすれば直線上の場合と同様、 n 個のエチレンが此の N' 個の座席に座る悉ゆる坐り方を、一邊 N' なる n 次元立方體の各格子點に對應せしめる事が出來、從つて又、實現不能の狀態に相應する細胞に“斜影”を施し残りの“白い部分”の體積を以つて全狀態數とする事が出来る。 $n=2$ の場合正方形中の斜影部分の分布は第8圖の如くなる。之は一般の n 次の場合の基礎構造である。この白い部分を算定するに當り先づ、斜影部分の中で



第 7 圖



第 8 圖

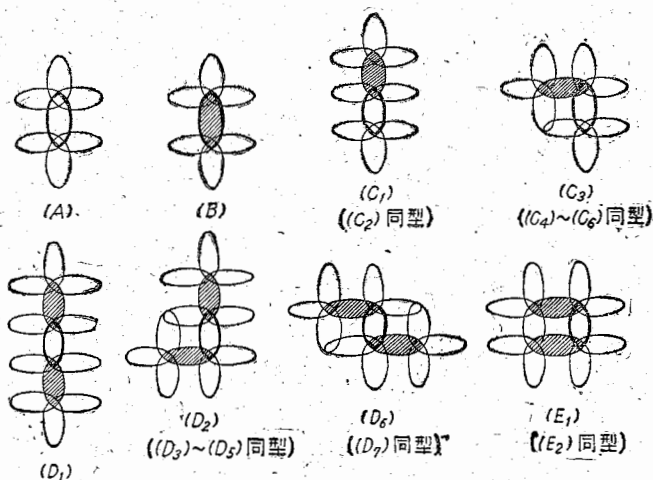
對角線を含まない各部分を、夫々孰れかの座標軸に平行にその零點方向へ、對角線を含む部分に密着する迄移動せしめる。第8圖に就いてこの結果は太い實線で示す如くなる。之は處々に不規

則な個所があるがそれを點線で圍つた如く補填すれば（近似 III），直線上の場合の圖形と同形にする事が出来る。（この缺損部分はニッケル面の周縁にある座席の事情が中央部のものと異なる爲の圖形の不齊より生じたもので、之を潰す事は要するに周縁の影響を無視する事である）。以後は直線上の場合と同様、但し“平均境界面”が座標軸を切る點は 3.5 であるから註 1 により $f(n) = 3.5(n-1)$ 。従つて吸着状態の總數（但しエチレン分子を區別しない）を $Q(N, n)$ とすれば、

$$Q(N, n) = \frac{(N' - 3.5n + 3.5)^n}{n!} \quad (3)$$

（一般の n 次の場合に上の如き平行移動を行ふも果して斜影部分の全體の體積に變化を來さないであらうか。問題になるのは、立方體中で各斜影部分が交錯する時交叉によつて共有される部分の體積の變化如何である。然し、之等の斜影部分は孰れも對角線（原點と $(N', N', \dots, N')$ を結ぶ直線）に平行に延びた立體であり従つて其等の共有部分も常に對角線に平行である事、平行移動を行ふも各交叉角は不變である事、及び圖形が常に對角線を軸として完全に對稱である事等より推論すれば、少くとも著しい變化の生じない事は推測し得る。但し n/N' が小なる時に（3）が全状態數を表す一般の近似式たり得る事は註 2 に證明する）

次に特定の一座席に對し（A）乃至（E₂）の各状況を指定した場合の状態數を求める。矢張、座席を指定されたエチレンの數（ m ）を差引いた残りのエチレンを、指定状況によつて空いてるか塞つてゐるかの定まつた座席（その數 m' ）以外の座席に配る配り方の數、として扱へばよい。今度は、隣接する座席も番號については必しも連續ではなく、従つてその m' 個の座席を除いた爲に生ずる状態表示圖形上の不規則箇所も一箇所には留らないが、 N' が充分大きく且つそれに比し n が餘り大きくない場合のみを考へることとし、その不規則箇所を無視して $Q(N' - m', n - m)$ により求むる状態數を表す。（A）乃至（E₂）の各場合の m 及び m' は次の如くなる（第 9 圖参照）。



第 9 圖

	(A)	(B)	(C) ₁ (C ₂)	(C) ₃ ~(C ₆)	(D ₁)	(D ₂)~(D ₅)	(D ₆)(D ₇)	(E ₁)(E ₂)
<i>m</i>	0	1	1	1	2	2	2	2
<i>m'</i>	7	7	10	10	13	13	13	12

之によつて各場合の確率を求むれば（但し同一結果を與へる一群に對しこは添字を省いた共通の文字により一般的に記す），

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{Q(N'-7, n)}{Q(N, n)} = \frac{(K-3.5)^n}{(K+3.5)^n}, \\
 B &= \frac{Q(N'-7, n-1)}{Q(N, n)} = \frac{nK^{n-1}}{(K+3.5)^n}, \\
 C &= \frac{Q(N'-10, n-1)}{Q(N, n)} = \frac{n(K-3)^{n-1}}{(K+3.5)^n}, \quad (K \equiv N' - 3.5n) \quad (4) \\
 D &= \frac{Q(N'-13, n-2)}{Q(N, n)} = \frac{n(n-1)(K-2.5)^{n-2}}{(K+3.5)^n}, \\
 E &= \frac{Q(N'-12, n-2)}{Q(N, n)} = \frac{n(n-1)(K-1.5)^{n-2}}{(K+3.5)^n}.
 \end{aligned}$$

尚、ニッケルの (111) 面をとる場合には、 $Q(N, n) = (N' - 5.5n + 5.5)^n / n!$ を用ひて同様に各確率 (35 の場合がある) を求める事が出来る ($N' \equiv 3N$). 但し、近似の程度は (100) の場合よりも更に良くないから、定量的な値の得られるのは $n \ll N$ の条件の一層厳しい範囲に限られる。又 (110) 面については、長（又は短）間隔の二原子間にのみ吸着するものとすれば、 $n \ll N$ の条件によつて直線上の場合と同様に扱ふ事が出来るし、二種の原子間隔を吸着の座席を作る上に於て區別しないとすれば、(100) の場合と全く同じになる。

3. 近似の意義及び直線上の場合の完全解

以上に述べた方法では、結論に至る迄の過程に於て三度（直線上の場合では二度）近似的な取扱をしてゐる（近似 I, II, III）。之等は孰れも立方體中の斜影部分を體積の評価し易い形に變形したのであるが、それが問題の本來の形に於ては如何なる點の省略になるかを考へてみる。元來この三つの近似は孰れも、 n がその最大値 $N/2$ に遠い場合即ち吸着濃度小なるときにのみ容認し得るものであるが、上の如くその近似の本性を明らかにする事により吸着濃度大なる場合（差當り直線上の場合についてのみ）に對する補正方法を知り得る。

直線上に連続に並ぶ N 個のニッケルに n 個のエチレンが吸着する悉ゆる吸着状態の數（但しエチレン分子を區別しない）は、先に近似式 (1) を用ひて表したが、その正確なる値は實は ${}_{N-n}C_n$ である。何となれば、かゝる吸着状態の各々は、 n 個のエチレンと $N-2n$ 個の空ニッケルが入混つて一列に並ぶときその何番目と何番目がエチレンであるかを示す事により一義的に表され、従つて全状態數は $(N-2n)+n = N-n$ 個の個體の配列に於てエチレンの位置 n 個を

選ぶ、選ぶ方の数に他ならぬからである。故に (1) に代るべき正確なる式は、

$$Q(N, n) = \frac{(N-n)!}{(N-2n)! n!} = \frac{(N'-n+1)!}{(N'-2n+1)! n!} \quad (5)$$

エチレン分子を區別する時は分母の $n!$ を除けばよい。その式は、

$$\frac{(N'-n+1)!}{(N'-2n+1)!} = (N'-n+1)(N'-n)(N'-n-1) \cdots (N'-2n+2).$$

この連続なる n 個の整数の積をそれ等の平均値の n 乗を以て置換すれば、

$$\left(\frac{(N'-n+1) + (N'-2n+2)}{2} \right)^n = (N' - 1.5n + 1.5)^n.$$

即ちこの置換が近似 I である。而してこの置換は N' が充分大きく且つ n が小なるときにのみ容認され得るものである。尙これは相乗平均を相加平均で置換へたと考へられるから、一般に眞實の値より大きい値を示す事が分る。猶、(5) を用ふれば直線上の場合の各確率は近似 II のみで求められる。

但し N や n として 1 モル中の分子数程度の大きな数をとるとすれば小さい整数の加減は問題でなくなるから、今それ等を省略した結果のみを示す。之等の値は $n:N$ の比のみで定まる事になり謂はゞ $n, N \rightarrow \infty$ のときの極限值である。

$$\begin{aligned} A &= \frac{(N-2n)^3}{(N-n)^3}, & B &= \frac{n(N-2n)}{(N-n)^2}, \\ C &= \frac{n(N-2n)^2}{(N-n)^3}, & D &= \frac{n^2(N-2n)}{(N-n)^3}. \end{aligned} \quad (6)$$

曩に、一邊 N' なる n 次元立方體中 $x_i - x_j = \pm a$ (x_i, x_j のとり方は従前通り、 a は半整数) の間に中心を有する總ての細胞を除いた残餘の部分の體積を $(N' - a(n-1))^n$ を以て近似的に表したが、その體積の正確な表式は (5) を導いたと相似的な方法で容易に求められる。その結果は

$$\frac{(N' - (\kappa-1)n + (\kappa-1))!}{(N' - \kappa n + (\kappa-1))!}, \quad (\kappa = \alpha + 0.5) \quad \text{となる。この式に於て } \kappa = 4 \text{ とし } n! \text{ で割れば}$$

(3) に代るべき式が得られる。

$$Q(N, n) = \frac{(N' - 3n + 3)!}{(N' - 4n + 3)! n!} \quad (7)$$

(4) の計算に當り (3) の代りに (7) を用ふれば近似 I による誤差は除かれる。しかし II, III の近似は其儘であるから精度に餘り變りはない。 N, n が充分大なときには (6) と同様小さい整数は省略される。その結果のみを示す。

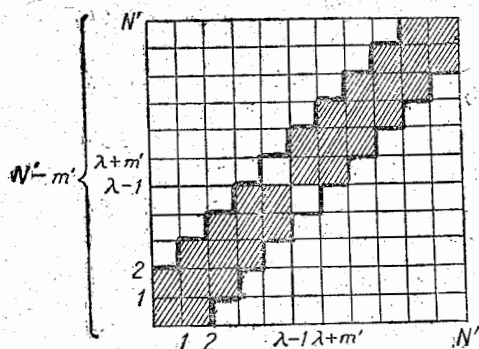
$$A = \frac{(N' - 4n)^7}{(N' - 3n)^7}, \quad B = \frac{n(N' - 4n)^3}{(N' - 3n)^4}, \quad C = \frac{n(N' - 4n)^6}{(N' - 3n)^7},$$

(*) 勿論 $N-2n$ も 1 や 2 に較べられない程大きい事を豫期してゐる。 N を充分大きくとれば殆ど満員でも此の條件は滿せる。

$$D = \frac{n^2(N'-4n)^5}{(N'-3n)^7}, \quad E = \frac{n^2(N'-4n)^4}{(N'-3n)^6} \quad (8)$$

次に直線上の場合につき近似 II の意味を考へる。 N' 個の座席の中注目する μ を含んだ連続せる m' 個の席を除き残りの $N'-m'$ 個の席に $n-m$ 個のエチレンを配る配り方の数を $Q(N'-m', n-m)$ を以て表す、といふのがこの場合の一般形式である。今この m' 個の席の番號が $\lambda, \lambda+1, \dots, \lambda+m'-1$ (この中のどれか μ である) であつたとすれば $\lambda=1$ 又は $\lambda+m'-1=N'$ の場合以外この取扱は正確なものではない。何となれば、上の函数は $N'-m'$ 個の席が全部連続なるときの状態数を表すものであり、従つて此の方法は $\lambda-1$ と $\lambda+m'$ とも連続即ち兩者が同一ニッケルを共有せるかの如く扱つて

ゐる事になる。之より生ずる誤差は、 $\lambda-1$ と $\lambda+m'$ とが共に占領されてゐる状態が總て勘定に洩れるといふ點だけである(第10圖参照)。故に之に對する補正はかかる状態の数を別に勘定して加へればよい。その計算法として先の、 μ に或る状況を指定した場合の状態数計算と同じ方法をとる。即ち、求むる数は、 $n-m$ 個から更に2個を除いた $n-m$



第 10 圖

-2 個のエチレンを、 $N'-m'$ の中 $\lambda-2, \lambda-1$ 及び $\lambda+m', \lambda+m'+1$ の4席を除いた $N'-m'-4$ 個の席に配る配り方の数として扱へるから、それを $Q(N'-m'-4, n-m-2)$ で表す。勿論この補正項は原項と同じ意味に於て正確ではない。 $\lambda-1, \lambda+m'$ と共に $\lambda-3, \lambda+m'+2$ も同時に塞つてゐる状態が勘定に洩れる事になる。故に更に第二次の補正が必要である。斯くて一般に第 ν 次の補正を考へる。今、近似 II を用ひて求められた A, B 等(一般的に P と書く)の各表式を、補正に對する原項として見るとき P' と表し、その第 ν 次の補正項を $\Delta^\nu P'$ と書くならば、

$$\Delta^\nu P' = \frac{Q(N'-m'-4\nu, n-m-2\nu)}{Q(N, n)} \quad (9)$$

となる。之は勿論 $\lambda-2\nu, \lambda+m'-1+2\nu$ なる座席が存在する場合の事であつて、 ν が次第に大になり遂に $\lambda-2\nu=1$ 又は $\lambda+m'-1+2\nu=N'$ なるに至れば、その補正項は既に近似ではなく補正はここに完結する。又前者が2或は後者が $N'-1$ となる場合には、次に $\Delta^{\nu+1}P' = Q(N'-m'-4\nu-3, n-m-2\nu-2)/Q(N, n)$ なる項を加へて完結される。各確率に對する座席の位置 μ

(*) N, n 及び μ の如何に關らず最も一般的に、

$$Q(N-1, n)/Q(N, n) = A + C_1 + C_2, \quad Q(N-2, n-1)/Q(N, n) = B + D$$

なる關係がある事を證明し得る。従つて、ある一坐席につき其處が完全に塞つてゐる確率とその少くとも片方のニッケルが空いてゐる確率とは坐席の位置 μ に關係しない。

の影響は、斯く、必要な補正の次数の相違といふ形で解に採入れられる。又若し座席 $\lambda-2\nu$, $\lambda+m'-1+2\nu$ が問題になる以前にエチレン数 $n-m-2\nu$ が 1 或は 0 になれば、矢張その項を以つて補正は完結する。

但し $\Delta^\nu P'$ は、特殊な例外の場合を除き、一般に ν の大なると共に漸減するものであり、殊に n/N の小なる時には急激にその値を減ずるから（註 3 参照）、補正の項数は必要な程度に止めてをく事が出来る。尙、之等の補正項は注目する座席の両側にエチレンが密接して並んでゐる状態を表すのであるから、エチレン濃度の稀薄なるときに其の値が小さく ν に對しての減じ方も著しいといふ事は容易に推察し得る所である。之から又、近似 II が N に比し n の相當小なる時にのみ妥當なものである事が分る。

猶、今 N, n が極めて大きな数である場合を考へる。（5）によつて（9）を計算し其の結果に於て N, n を含まない項を省略すれば、

$$\Delta^\nu P' = \frac{n^{m+2\nu}(N-2n)^{m'-2m}}{(N-n)^{m'-m+2\nu}}$$

となる。 P' 自身も $\nu=0$ のときの $\Delta^\nu P'$ に他ならぬから、 P を求める爲には $\Delta^\nu P'$ を $\nu=0$ から始めて誤差が充分小さくなる迄總和すればよいわけである。

$$\sum \Delta^\nu P' = \frac{n^m(N-2n)^{m'-2m}}{(N-n)^{m'-m}} \sum \left(\frac{n}{N-n} \right)^{2\nu}$$

しかし此の等比級数は $2n \neq N$ なる限り収斂性であるから、注目する座席がニッケル列の一端に近くない限り（勿論 N, n は極めて大きな数である）、 $\sum$ は無限項迄とつても差支へない。

$$P = \sum_{\nu=0}^{\infty} \Delta^\nu P' = \frac{n^m(N-2n)^{m'-2m-1}}{N(N-n)^{m'-m-2}}$$

m, m' に夫々の値を與へて各確率を表せば次の如くなる。

$$A = \frac{(N-2n)^2}{N(N-n)}, \quad B = \frac{n}{N}, \quad C = \frac{n(N-2n)}{N(N-n)}, \quad D = \frac{n^2}{N(N-n)} \quad (10)**$$

此の結果は $N, n \rightarrow \infty$ の時の各確率の極限值（ $N:n$ のみで定る）と解釋すれば、既に何等の近似をも含まない正確なものである（勿論 $A+B+2C+D$ は完全に 1 となる）。

** 直線上の場合のこの結論だけならば直接の考察によつて直に導き出せる。即ち、座席が N 個あり其の中 n 個が塞つてゐるのであるから特定の座席が塞つてゐる確率は $\frac{n}{N}$, 又 N 個のニッケルの中 $2n$ 個塞つてゐるのであるから特定のニッケルが空いてゐる確率は $\frac{N-2n}{N}$. 次に特定の座席が塞つてゐる事又は特定のニッケルが空いてゐる事が分つて後に、その直ぐ隣にエチレンの吸着してゐる確率及び直ぐ隣のニッケルが空いてゐる確率は、 n 個のエチレンと $N-2n$ 個の空ニッケルの中からエチレン又は空ニッケルが選出される確率であるから、夫々 $\frac{n}{(N-2n)+n}$ 及び $\frac{N-2n}{(N-2n)+n}$ である。（座席の数 N' を N とし、又 n 或は $N-2n$ の中から最初に既定された 1 個を除かなかつたのは、孰れも N, n が極めて大きい場合を考へてゐるからである）以上の各確率を組合せれば（10）が得られる。

尙、平面上の場合の近似 III は以前に述べた如く面の周縁にある座席の特殊性を無視してゐる事であるから、かゝる座席に吸着するエチレンの数の大きい状況に於てその誤差は大である。故にニッケル面に於けるエチレン密度が大になつて來ればかゝる近似をとる事は出来ない。即ち近似 III も又 $n \ll N$ の場合にのみ用ひ得るものである。

4. 計 算 例

直線上の場合：第 11 圖の如し ((10) による)。

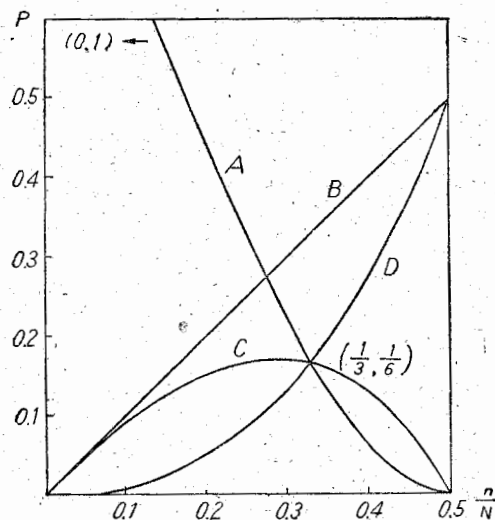
平面上の場合：第 1 表の如し ((4) による：尙 (8) によつて計算するも此の表の範囲内では有効數字二桁迄は殆ど變りはない)。

第 1 表

$N' = 2000$ ($N = 1000$)

n	25	50	75	100	125
被 覆 率*	5%	10%	15%	20%	25%
A	0.9126	0.8263	0.7399	0.6547	0.5725
B	0.01249	0.02494	0.03713	0.04898	0.06052
**	(0.0125)	(0.0250)	(0.0375)	(0.0500)	(0.0625)
C	0.01203	0.02298	0.03274	0.04098	0.04773
D	0.000152	0.000627	0.00144	0.00254	0.00395
E	0.000154	0.000644	0.00149	0.00270	0.00427
$A+B+6C+7D+2E$	0.9986	0.9948	0.9865	0.9728	0.9556

* $= 2n/N$ ** 括弧内に比較の爲 $N, n \rightarrow \infty$ のときの B の正確なる表式 n/N' によるものを示す。



第 11 圖

概 括

二原子吸着の關與する不均一系反應の統計力學的取扱に於て屢々必要となる特定座席の吸着確率(緒言参照),の求値問題に對し,一の近似的實算方法を提案した. 先づ最も簡単な一次元の場合につき方法の基本を詳述し,次に之を應用せる二次元の場合の計算方法を示し,更に,本法に於ける近似の具體的意義を明らかにして適用限界と補正の方法を考察し,最後に實算例を附加した. 勿論かかる計算は,統計力學的の平衡論又は反應論に適用し,實測と比較し得る形に於て始めて意味のあるものであるが,この部分は續報に譲り今回は計算方法を述べるに止めた.

終りに當り本稿につき種々御指導,御鞭撻を賜つた堀内教授に對し謹みて感謝の意を表する.

註1. 地割整理後の“斜影部分”と“白い部分”との境界面が各座標軸を切る點の該座標を a とをく.(直線上の場合 $a=1.5$) 然る時は,立方體中の“白い部分”といふのは, $x_1, x_2, \dots, x_n$ なる n 個の座標の中より任意に選んだ2個 x_i, x_j が常に $|x_i - x_j| \geq a$ を満足する如き立方體中の點の集合(M)であるといふ事が出来る. 尙,新しい立方體を作るとき其の原點に來るべき白い部分の頂點の一つが,舊の立方體中で占めてゐる位置を S とする. S は白い部分の中で最も原點に接近した點である. 又新立方體の稜となるべき線分は舊の立方體中で既にその各座標軸に平行な位置にある. S から始まるかかる線分他端を T とし ST は座標軸 x_k に平行(即ち $i \neq k$ なる總ての x_i に垂直)とすれば,線分 ST の長さは T 及び S の x_k 座標の差になる. S は M の要素にして原點に最も近い點であるから,その座標は $|x_i - x_j| \geq a$ を満足し且つ $\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}$ を最小ならしむる如き $x_1, x_2, \dots, x_n$ の一组である. かかる組は $0, a, 2a, \dots, (n-1)a$ なる n 個の數によつて作られる. 更に, ST 上の各點は一定なる $x_{i'} (i' \neq k)$ の値と連續的に變化する x_k の値を有し,總て M の要素である. 故に S の座標たるべき n 個の數の中 x_k 座標となるのは,他を不變に保ちそのみ僅かに増大せしむるも猶 M の要素を表す如き數でなくてはならぬ. 之が可能なのは $(n-1)a$ のみである. 即ち $x_k(S) = a(n-1)$. この x_k の値を更に連續的に増大せしむるに, x_k の上限 N' に至る迄に M の要素たるの條件から外れる事はない*. 即ちその N' の點が T である. 故に $x_k(T) = N'$. 以上より, ST の長さ即ち新立方體の一稜の長さは $N' - a(n-1)$ となる.

註2. (100)のニツケル表面に於ける N' 個の座席に n 個のエチレンを配る配り方の數は,エチレン分子を區別し得るとした時, $(N' - 3.5n + 3.5)^n$ で近似的に表し得る事の證明.

$n=1$ の時明らかに成立するから數學的歸納法により, $n-1$ 個の分子を配る配り方の數が $(N' - 3.5(n-1) + 3.5)^{n-1}$ なる事を假定して證明する. 尙, N' 個の中特定の一つの座席(μ とする)及びそれとニツケル原子を共有する周圍の6座席,を除いた $N' - 7$ 個の席に $n-1$ 個のエチレンを配る配り方の數は,假定により $((N' - 7) - 3.5(n-1) + 3.5)^{n-1} \dots (i)$ である. 今 n 番目のエチレンがその μ に坐

(*) 斯く一箇所穴の明いた面に對しても先の假定を適用していかといふ事に就いては,その部分も又面の外縁であると考えればよい. この假定は面の外形について明確に規定してはゐないのである. 之は上記の證明を視れば分る如く,この確率式が周縁座席の特異性を無視した時に成立する式だからである即ち,外形が少し複雑になれば,その周縁座席の數の増しただけ近似が少し悪くなるといふだけである.

ニッケル結晶面に於けるエチレン分子吸着の確率表式について

つてゐると考へれば、(i) は、 n 個のエチレンが N' 個の席に坐る坐り方の中 n 番目のエチレンが μ に坐つてゐるといふ條件を満たす總の場合の數を表す事になる。然して μ を 1 から N' 迄の各座席にとり其の各場合の μ の數を全部加へ合せれば、それが n 個のエチレンの N' 個の席に對する吸着狀態の總數に他ならぬ。 N' 個の座席の中周縁にあるものは、ニッケル原子を共有する座席が 5 個以下である爲 (i) の式は適用出來ないわけであるが、 μ の座席の數は總數 N' に較べて極めて少いとすれば、その特異性を無視し唯 (i) を N' 倍して此の吸着狀態の總數とする事が出来る。

$$((N' - 3.5) - 3.5(n-1) + 3.5)^{n-1} \times N' = (N' - 3.5n)^{n-1} \times N',$$

$$N' - 3.5n = x; \quad 3.5 = a \quad \text{と置けば,}$$

$$= x^{n-1}(x+an) = x^n + nax^{n-1},$$

$$N' \gg n \quad \text{従つて} \quad x \gg n, \quad \text{又} \quad x \gg a,$$

$$\therefore \quad \div (x+a)^n = (N' - 3.5n + 3.5)^n.$$

註3. 近似 II に對する補正項 $\Delta^v P'$ が漸減する爲には、次の比が 1 より小であればよい。

$$\frac{\Delta^{v+1} P'}{\Delta^v P'} = \frac{Q(N' - m' - 4(\nu+1), n - m - 2(\nu+1))}{Q(N' - m' - 4\nu, n - m - 2\nu)},$$

(5) によつて計算すれば、

$$= \frac{(n-m)-2\nu}{(N'-m')-(n-m)-2\nu} \times \frac{(n-m)-(2\nu+1)}{(N'-m')-(n-m)-(2\nu+1)}. \quad (i)$$

本文に述べた補正完結の條件により、此の比の分子又は分母は負になる事はない。故に之が 1 より小なる爲の條件は、

$$\frac{(n-m)}{(N'-m')-(n-m)} < 1 \quad \text{即ち} \quad N-2n > m'-2m$$

である。然して $m' - m$ は A, B, C, D の各場合に夫々 3, 1, 2, 1 であつて、空ニッケルが之より多くありさへすればよい (同數の時は $\Delta^v P'$ は完結の項迄全部等しい)。之の條件は N, n が相當大きい時には殆ど問題にならない。

尚、(i) を見れば $\Delta^v P'$ の減り方が n の小なる時に著しい事は明らかである。