

吸着現象の理論的考察

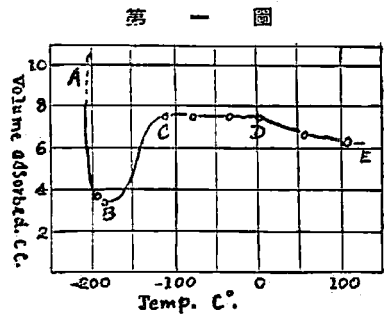
李 泰 圭

吸着なる現象は近世物理學及物理化學に於ける最興味深き問題の一つであつて之れに關する研究の誌上に發表されたるものは實に數ふるに遑がない程である。併し之等の中最も面白きものとして Benton 及 White¹⁾ の吸着量と溫度との關係、Ward²⁾ の吸着速度に關する研究を擧げる事が出來よう。何となれば此の兩者は氣相と固相との接觸面に於て起る現象を三つの相異りたる現象、即ち、吸着、活性化吸着、及吸收の三者に分つ手掛りを與へるからである。

1. 氣—固 境界相に於ける三表面現象

1. Benton 及 White の研究

著者等は還元ニツケルによる水素の吸着を研究し次圖に現はれて居る様な結果を得て居る。即ち -200° 以下の低温より -190° に至る迄 (AB) は溫度の上昇と共に吸着量が減少するが、之れより -100° に至る迄 (BC) は溫度の上昇と共に吸着量は増加する。 $-100^{\circ} \sim 0^{\circ}$ 間 (CD) に於ては吸着量は略不變にして 0° 以上に溫度を上昇する事によつて (DE) 吸着量は更に減少し始める。



此現象に於て吾人に最奇異に感ぜらるゝ部分は BC にして、即ち、溫度の上昇と共に吸着量の増加する事である。何となれば一般に吸着量は溫度の上昇に依

つて AB, DE 部に於けるが如く減少するものであるからである。故に此 BC 部の出現は AB 及 DE 部に於ける吸着が其性質を異にして居る事によると考へねばならぬ。即ち AB なる吸着曲線より DE なるそれへの轉換に於て中間現象として表はれるものである。然らば AB 吸着と DE 吸着に於て其性質は如何に異なるか、著者等は DE 部が高温度に於て起ると云ふ事より之れが吸着に活性化熱を要するとした。即ち AB 吸着は活性化熱なしに吸着される場合であつて氣體分子は活性化される事なしに分子狀に吸着されるが、DE 吸着は活性化熱を吸収して活性化状態に氣體分子が吸着される場合である。前者を單に吸着或は分子吸着^{*}と稱し後者を活性化吸着^{*}或は原子吸着と稱する。

BC なる中間過程の生ずる理由は分子吸着は温度の上昇と共に減少するが、活性化吸着は之れと共に増加するからである。今活性化熱を E とすると斯るエネルギーを包有して居る分子の数は Boltzmann の法則により $e^{-\frac{E}{RT}}$ に比例する事が分る。故に温度 T を大にすれば活性状態の分子の数が大になり、従つて活性化吸着が温度上昇と共に大になる事が理解される。然し或温度に於て吸着媒の表面が十分に氣體にて吸着されて丁度一分子層を形式する時は、温度を上昇しても吸着は最早不可能であるから CD なる水平部分を生じ、 0° 以上に温度を上昇する時は吸着分子（原子）が蒸發する事によつて DE なる部分を生ずるものである。（AB なる部分は分子吸着について DE と同一機構によつて生ずるものである。）

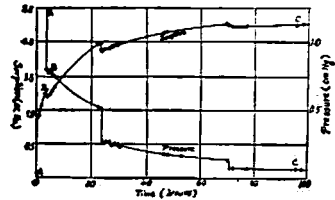
斯る現象は Taylor³⁾ 等によつても發見されたものであつて彼は一般に分子吸着と考へられる部分の吸着速度、吸着熱、吸着量と温度との關係が活性化吸着と考へられる部分のそれと相違して居る事を發見し、此の二者は全然相異せる吸着型である事を立論して居る⁴⁾。故に吾人の普通に云ふ吸着現象の中には違つた二種の現象が含まれて居る事が判る。

2. Ward の研究

* 此れを夫々一次型吸着、二次型吸着と呼ぶ場合がある。又時には物理的吸着、化學的吸着と呼ぶ時もあるが、其の内容の意味は皆同一である。

Ward は或る一定温度に於て還元銅による水素の吸着速度を測定し第二圖^{*}の如き結果を得て居る。之れによりて吸着現象を二つに分ち得る。即ち瞬間的に起る AB 部と徐々^{*}に起る BC 部とである。一般に分子吸着の吸着速度は非常に大なるものと考へられて居るが故に(活性化熱がないから) AB は普通の吸着によつて生ずるものである事が判る。此事は一定

第 二 圖



温度に於ける種々の實驗に就き B 點に於ける吸着量と平衡壓の關係を示す所謂吸着恒溫曲線を求め、之れが Langmuir の吸着恒溫式によつて、よく表はされる事を見ても明かである。然らば BC は何によつて生ずるか。Ward は此の部分に就き擴散式の適用される事を見た(詳細は後節参照)。故に吸着分子は Cu の表面より内部に向つて發達して居る所の細隙の中に進入する事によつて BC 部分が生ずるとした。之れは所謂吸收であつて固體の表面に於て見られる現象ではなく、氣體が固體の内部に深く浸入して行く事に依つて現はれるものである。斯る現象は Cu-H₂ に就き本研究室の北川氏に依つても確められたるものであつて又 Ni-H₂ の場合にも認められて居る。

斯くの如く固體が氣體を捕獲するのに其の表面に氣體を附着する方法 即ち吸着によるのみならず尙ほ多くの方法がある。後者の方法によつて氣體が固體に捕獲された場合に、之を收着と稱す。收着の中で殊に氣體が内部に浸入する事によつて、それが捕獲される場合、之を吸收或は溶解と稱す。多孔性物質による蒸氣の收着に於ては毛管作用により小孔内に蒸氣の凝結するあり、之れを毛管凝結と稱す。

故に上述の Benton 及 White の研究及 Ward の研究によつて氣—固境界相に

* 實驗中に時々系内の壓力を減少せしめて、收着量が如何に變化するかを見た。圖に於て B 以外の點に於て生じたる不連続は此の事を示す。

** BC 部分が氣體の固體内部への浸入に依つて生ずる事は第二圖の BC 速度が非常に遅いと云ふ事からも想像される。

於ける現象を三種の相異なる現象、即ち、吸着、活性化吸着及収着に分つ事が出来る。之等の三者は實驗條件によつて夫々單獨に現はれる場合もあるが大概の場合に於て複合して現はれる場合が多い。

II. 氣體分子と固體原子間の力

氣一固相系に於て上述の如く三つの相異なる現象が起り然も之れが實驗條件、殊に溫度によつて相轉換し得る事は何を意味するか。之れは畢竟氣體分子と固體原子間に作用する力には種々の形式のものがあつて、之れが溫度の變化によつて或一つの形式より他の形式のものへ轉換する事を意味するものである。之れは非常に興味深き事實であつて近世物理學及物理化學が分子力及原子力の本性に就いて研究の全力を注いで居る時重要な研究材料でなければならぬ。

然らば此分子吸着、活性化吸着、収着の三現象は各々如何なる種類の力によつて生ずるものであるか。又、其時に起る現象及び機構は如何なるものなりや。以下之等の事に就き理論的考察を進めようと思ふ、

1. 分 子 吸 着

分子吸着は普通氣體分子間に存在する内分子力(intermolecular force)に類似せる様な力によつて起ると考へて居る。其理由として、(1) 此吸着が瞬間的に起る事、(2) 吸着熱が比較的に小なる事、(3) 溫度に對して可逆的である事等を擧げる事が出来る。併し之は唯想像のみにして之を理論的に確證する事は至難の事に屬する。

扱て分子力は之を三大別する事が出来る。⁶⁾

- (1) 二分子間の電子運動の相互作用 (high frequency perturbation) による力、
- (2) 一つの分子が電氣的非對稱性を有する時、其の永久電場によつて他の分子の電子殻が分極することによる力、

(3) 二個の電氣的非對稱性を有する分子 (dipole, quadrupole) の靜電氣的引力。

故に固體—氣體間に於ても之等の三つの力によつて生ずる所の吸着を考へることが出来る。

然るに (2) — (3) の靜電氣力による吸着熱は非常に小く (10^2 cal. order) C_2SiO_2 及び金屬酸化物等による CO_2 , SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 等の吸着に於て其の吸着熱が數千カロリーなる事を説明するには尙ほ不十分である。故に強双極子の吸着の場合を除き弱双極分子と中性分子の吸着に於ては靜電氣力による吸着は現はれないと考へられる。

然らば一般の分子吸着に於ては (1) 即ち van der Waals 力によつて吸着が起るものと考へなければならぬ。

次に van der Waals の力の本性は如何なるものなりや其の大きさの計算法は如何。又之によつて生ずる吸着熱は幾何程のものであるかを述べようとする。

A. van der Waals の力

本性 London ⁽⁷⁾ 及 Wang ⁽⁸⁾ によれば二分子 (粒子) 間に現はれる van der Waals の力なるものは此兩者が相接近した時に圖の如く同方向に分極して双極子を作り其の間に現れる電氣的引力によつて生ずると云ふ。

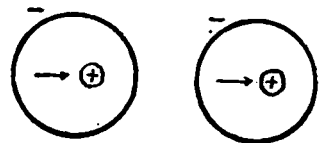
然らば何故に分極するか。それは二分子が接近したる時に陽核の周圍にある電子雲間に協振

(sympathetic fluctuation) を生ずる事によると云ふのである。併し此協振による分極現象は感應双極子のエネルギー $\left(-\frac{\mu^2}{d^3}\right)$ が二個分子の有するエネルギー $2\left(-\frac{F^2 a}{2}\right)$ より大となる時にのみ起る。即ち

$$\frac{\mu^2}{d^3} = -\frac{(Fa)^2}{d^3} > 2\left(-\frac{F^2 a}{2}\right)$$

—(紹介)—

第 三 圖



(160)

(李 泰 主) 吸着現象の理論的考察

$$\therefore d < \sqrt[3]{\alpha}$$

の時に限る。此處に於て μ は分子感應電氣能率 d は二分子間の距離、 F は場の強さ、 α は分極率 (polarisability) である。

併しながら此條件は金屬原子の場合は例外として普通の場合には成立しない。殊に通常状態に於ける二分子間及稀有瓦斯原子間に於ては何時も $d > \sqrt[3]{\alpha}$ にして此等の電荷が定在である以上、此効果は現はれないものである。それにも係らず van der Waals force の現はれるのは絶対零度の振動によると云ふのである。即ち之れが二個の分子間に偶發的に同方向に向ふ分極「ベクトル」を生ぜしめ、斯くして兩者の牽引を如何なる距離に於ても可能ならしめると云ふ。

B. van der Waals 力の計算

上の如くして生ずる所の Waals の力の大きさは幾何程のものであるか。此の計算は London の誘導したる式に光學的數値の挿入によりて其の概値を求める事が出来るが又、Lennard-Jones⁹⁾ の如く氣體分子の電子構造より理論的に求むる事が出来る。併し之は實際に於て稀有瓦斯の場合を除き不可能とされて居る。氣體分子同志間の Waals 力の計算が之程であるから吸着に於けるが如き固體と氣體間の Waals 力を理論的に計算する事は今の所では不可能である。併しながら次の如き場合に於ては之を簡單に求める事が出来る。

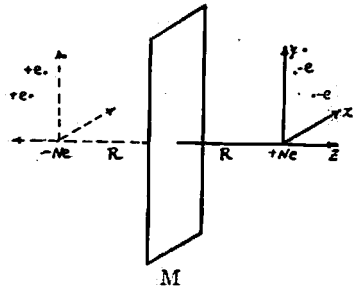
(a) 金屬外面に於ける van der Waals 場

一個の原子又は分子を金屬面より計りて無限の距離より一定距離 R まで斷熱的に持ち來らしめたとする、此時に原子又は分子が金屬面に及ぼす力は電氣學に於ける電氣映像法^{*}によりて求め得る。

* 金屬導體と、或一つの電荷との引力は金屬導體内に此の電荷の眞像を考へると之と其の電荷との引力に等しいと云ふ事が電氣學に於て證明せられて居る。斯くの如くして電氣引力を計算する方法を電氣的映像法 method of electrical image と云ふ。

第四圖に於て M は金屬表面であつて其右側にある系は持ち來らしめたる原子を示し左にある系は感應によつて此金屬體內に生じたる電氣映像とする。

第 四 圖



今原子核の陽電荷を N とし其周囲にある電子の座標を $(x_1, y_1, z_1) \dots (x_r, y, z_r) \dots (x_N, y_N, z_N)$ とする。此の圖に於て軸は M 面に直角なる方向を取つて居る。今此原子内の各電子の波動函数を夫々 $u_1, u_2, \dots, u_N$ とすれば此原子全體の波動函数は

$$\Psi = 1/(N!)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} u_1(1) & \dots & u_r(1) & \dots & u_N(1) \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ n_1(N) & \dots & u_r(N) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (1)$$

にて表はされる。此處に於て $u_r(s)$ は s 番目の電子の座標 (x, y, z) 及 Spin 座標を r 番目の波動函数に代入する事によりて得らるゝ函数を示す。(1) に於て各成分波動函数は他のものに對して normalize されて居て orthogonal であると考へる*。

第四圖に於て電子核と M 面との距離が R であるから原子核の像の座標は $(0, 0, -2R)$ で與へられ又、或る一の電子像の座標は $(x_i, y_i, -2R - z_i)$ で與へられる。又、像は $-Ne$ の核電荷を有し其周圍に $+Ne$ の陽電荷を有するから原子と其像は丁度 N 個の双極子を形成する。(但し R は相當に大なりと考へる)。

斯る場合に或一個の双極子の相互のポテンシャルエネルギーは

$$v = -e^2 / (en)^3 \sum_{r,s} (x_r x_s + y_r y_s + 2z_r z_s)$$

で與へられる。故に像による此原子のポテンシャルエネルギーは

* $u_i \neq u_j$ の時 $\int u_i u_j dv = 0$ ならば orthogonal, $u_i = u_j$ の時 $\int u_i u_j dv = 1$ ならば normalize されて居ると云ふ。

(163)

(李 泰 崇) 吸着現象の理論的考察

$$W = -e^2 / (2R)^3 \int \bar{\psi}^2 \left(\sum (x_r^2 + y_r^2 + z_r^2) \right) \psi d\tau_1 \dots d\tau_N$$

$$= -e^2 / (2R)^3 \int \sum (x_r^2 + y_r^2 + z_r^2) \rho d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (2)$$

此處に於て

$$\rho = 1/N! \begin{vmatrix} \rho(1,1) & \dots & \rho(1,N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho(N,1) & \dots & \rho(N,N) \end{vmatrix}$$

$$\rho(1,2) = \sum_i u_i(1) u_i(2)$$

故に (2) の計算には Matrix 計算法を適用して次の如き結果を得る。

$$W = -e^2 / (2R)^3 (\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2) \dots \dots \dots (3)^{**}$$

怠氣原子に於けるが如く電子の配列状態が對稱的である場合には

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2 = \frac{\bar{r}^2}{3} \quad \text{とする事が出来る。故に}$$

$$W = -e^2 \bar{r}^2 / 6R^3 \dots \dots \dots (4)$$

$\bar{r}^2$ は電子配列状態が知られて居る場合には計算によつて算出する事が出来る。併し之れは誘磁率(magnetic susceptibility) χ の式から算出する事が一番便利である。一瓦原子に對し誘磁率 χ は

$$\chi = - \{ L e^2 / 6 m c^2 \} \bar{r}^2$$

で與へられる。此處に於て L は Avogadro 數で 6.06×10^{23} , m は電子の質量 c は光の速度である (4) に上式より算出したる $\bar{r}^2$ を代入する時は

$$W = \mu R^{-3} \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{但し } \mu = m c^2 \chi / L$$

* $\bar{\psi} \psi$ は ψ の共軛複素數を示す、 $\bar{\psi} \psi = \rho$ にして之は或 volume element 内に電子の存在し得べき確率を表す。 $d\tau_1$ 等は各電子に就いての volume element である。

** (2) が斯くの如き計算結果になり得べきことは普通の數學常識を以て容易に想像し得られることである。

を得る。故に金属と気原子間の引力の強さは其氣體原子の誘磁率に比例する事が判る。併しながら (5) は其構造が球的對稱性を有する原子のみに應用する事が出来る。但し分子でも其構造が球に近きものには應用する事が可能である。例へば水素、窒素、 CO_2 の如きは其原子核間の距離が小さく又、廻轉運動はよりもつと之等の分子に球的對稱性を與へるものであるから應用して差し支へが無い。

(5) によりて吸着熱を算出せんとするには先づ R , 即ち金属と吸着分子との平衡距離を知らねばならぬ。今 Cu 金属表面に於て Cu 原子の最短距離を $2.54\text{\AA}$ とし固体 Ar 内の Ar 原子間の最短距離を $3.84\text{\AA}$ とすれば Cu に Ar の吸着される場合に其の平均 $3.2\text{\AA}$ を以つて平衡距離として可である。誘磁率の表より Ar に對して $\mu = 35.2 \times 10^4$ を得る。かるが故に (5) によつて $W = 1.07 \times 10^4 \text{ cal}$ である。然るに之は唯兩者間の引力のみを考察に入れて居る。實際に於ては斥力も作用するが故に之も考察に入れねば眞の吸着熱は算出出来ない。平衡距離に於て斥力は引力の $\frac{1}{2}$ と $\frac{1}{3}$ の間にあるが故に (後節参照) 約引力の 40% を以つて斥力としてよい。故に之に相當するエネルギーを上記計算値より減じて得られる 6000 cal は眞の吸着熱である。同様な計算を $\text{Cu}-\text{N}_2$, $\text{Cu}-\text{H}_2$ に施せば夫々 500 , 1300 cal を得る。之は實測値と略一致する所の結果である。故に分子吸着に於て現はれる力は van der Waals 力である事が判る。

(5) は London 及 Polanyi¹⁰⁾ が一般に adsorption potential W は吸着分子と固体原子間の引力「ポテンシャル」を $\frac{c}{r^6}$ とし得たる時のものと等しい。即ち、

$$W = \iiint \frac{c}{r^6} N dv = \frac{N\pi c}{6} \frac{1}{R^3} \dots \dots \dots (6)$$

此處に r は吸着分子 A と各固体原子間の距離にして R は前と同様に平衡に於て A の静止する距離を示す。 N は單位體積中に存在する表面原子数 dv は Volume element である。London¹¹⁾ によれば $c = \frac{3\alpha\alpha'}{2} \frac{I I'}{I + I'}$

* 金属原子のみに限らず。

(164)

(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

である。茲に α , α' 及 I , I' は夫々の氣體分子及固体原子の polarisability と電離電壓である。又, London に依れば $\sqrt{\alpha} \propto \alpha$ なる關係あるが故に同一吸着媒 ($\alpha' = \text{const}$, $I' = \text{const}$) に就いては

$$W = k\sqrt{\alpha}/R^3 \dots\dots\dots (7)$$

なる關係がある。Cに對する Ar, N₂, O₂, CH₄, CO₂ の吸着量を調ぶるに Ar が最小にして N₂, O₂, CH₄ の順序に其量を増加し, CO₂ は最大の吸着量を示す。之は $\sqrt{\alpha}$ の順序である。即ち, (7)の關係が成立す。

今 C と之等の瓦斯分子との間に作用する吸着力と之等同一氣體分子相互間に働く van der Waals 力との間に平行關係の存在する事を考ふれば前者の系に於て現はれる吸着力なるものが, van der Waals と同一種類の力による事が之によつても想像される。*

(b) 結晶外面に於ける van der Waals 力場

固体表面に於ける力場が各部分於にて相違する事は一般に認められて居る事であるが上述の如き方法にては之を窺知する事さへも出来ない。蓋し之は固体原子の電子構造を考慮に入れなければ到底糺明し得られない事であるからである。併し或る特別な場合例へば KCl 結晶の如き場合には次の如き方法にて其の力場の分布の模様を探る事が出来ると同時に Ar の如き怠氣原子が吸着する時の吸着熱を算出する事が出来る。***

一般に二個の r なる距離に於ける怠氣原子間の Waals 力によるポテンシャル ϕ は

$$\phi = (\lambda/\frac{n}{n-1})r^{-n+1} - (\mu/\frac{m}{m-1})r^{-m+1} \dots\dots\dots (8)$$

* 此れは既に Arrhenius の認めたる事實である。Medd. Nobelinst., 2, 7 (1911)。

** 然し詳しく論ぜんとする時には R を考慮に入れねばならない。

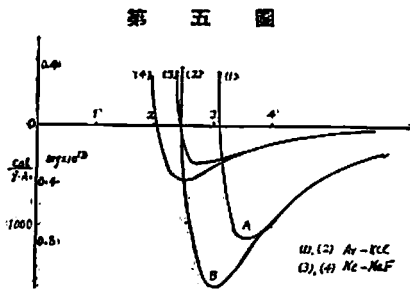
*** KCl に Ar の吸着熱は未だ實驗的に求められてない。單位質量の結晶表面は非常に小にして實驗が困難であるからである。

なる式で與へらる。(8)の右邊第一項は斥力によるポテンシャルにして第二項は⁽¹³⁾引力によるポテンシャルである。此式に於て $n=13$ にして $m=7$ である。 λ 及 μ は氣體によつて相違し Ar の場合には $\lambda=(2.13) \cdot 10^{-102}$ $\mu=(6.50) \cdot 10^{-53}$ である。

KCl 結晶に於ける K^+, Cl^- は電子構造が略 Ar のそれと等しいと考へられる。故に、 K^+-Ar 及 Cl^--Ar 間の Waals 力は(8)によつて計算出来る。此方法によつて Ar 原子が KCl 結晶 (100) 面の格子點 (即ち K^+ 或は Cl^- の所) に吸着した場合に於ける力を計算し、之を r 即ち KCl 表面と Ar との距離に對して圖を畫けば第五圖の曲線 (1) の如くなる。

此曲線は A に於てポテンシャルの最小を示す。之は KCl より $3.61 \text{ \AA}$ なる距離に於て Ar が釣合の状態に吸着し此點に於て振動して居る事を示す。

又、A に相當するエネルギー即ち、 $1100 \text{ cal/gr. atom}$ を吸着熱として放出する事を示す。



斯様な方法にて Ar が格子小室の中間點 (center of lattice cell) に吸着された場合の曲線を畫けば曲線 (2) の如くなり、B に於て最小を示す。之は Ar が $3.08 \text{ \AA}$ 即ち前者よりも近い距離に於て KCl に吸着されて居る事、及此の時 $1600 \text{ cal/gr. atom}$ の吸着熱を出す事を示す。故に後者の場合が前者の場合よりも、より大なる引力を呈して居る事が判る。

曲線 (3) (4) は NaF に對する Ne 吸着原子のポテンシャル曲線にして前者は格子點に於けるもの、後者は格子小室中點に於けるものである。吸着熱は略 500 cal である。

吸着したる氣體原子或は分子は二元氣體分子の如く固體表面上を運動する事が可能であると考へられるが、又上述の如く、或一定點に吸着して横的にも又、垂直的にも振動して居

ると考へられる。後者の場合に於ける振動数は A, B 等の極少値のエネルギーから $E=h\nu$ なる關係にて容易に計算し得る。 $\nu=10^{15}/\text{sec}$.

以上の考察によりて van der Waals 力による吸着熱は 10^3 cal の次數のものである事が解る。普通の分子吸着に於て生ずる吸着熱が略此程度である事は實驗的に諸家によりて確められて居る所であつて、之、即ち、van der Waals 力によつて起る事を證するものである。

2. 活性化吸着

活性化吸着と考へられる部分の (1) 吸着熱が分子吸着のそれよりも大なる事 (10^4 order), (2) 吸着に活性化熱を要する事, (3) 吸着速度が測り得る程度のものである事, (4) 温度に對して不可逆的である場合がある事等は活性化吸着に作用する力が分子吸着のそれ即ち van der Waals 力よりは異りたるものである事を豫想せしむ。然らば此時の力は如何なる種類のものであろうか。

A. 活性化吸着に作用する力

活性化吸着に於て現はれる上述の現象の中、(2) 及 (4) は之が化學反應と酷似して居る事を暗示するのである。¹³⁾ 故に此時に作用する力が原子價力によるものである事は想像に難くない。原子相互間に作用する所謂原子價力に多くの種類がある様に此場合の吸着力にも多くの種類がある様に考へられる。

(a) 均極原子價力

固體表面に吸着物が原子狀に解離して吸着して居る時 (例 Cu に H の吸着) の力が Heitler-London¹⁴⁾ の無極結合を説明する所の均極原子價力 (homopolar valency) である事は容易に想像される事である。即ち、此場合の吸着結合は吸着原子の原子價電子と金屬原子の自由電子との間に於ける相互作用にして、此兩者は閉殻 (closed shell) を構成するものと考へらる。

• London (Z. physik. Chem., 11, 222 (1930) 参照) も同一程度の吸着熱を與へてゐる。

(b) ion 結合力

此相互作用に於て吸着原子は其原子價電子を金屬電子に奪取されて ion 狀に吸着される場合がある。此れは丁度有極化合物に於けるイオン結合に相當するものであつて、金屬電子のエネルギーが吸着原子のそれよりも小なる時 (例へば W に Se の吸着) に起る。

(c) 潜在原子價力

二原子の分子合成反應に於て一原子の内部電子殻に於ける一個の電子が高度エネルギー水準へ飛躍する事によつて、化學反應の起る時がある。例へば銅の 3d 電子中の一個の電子が 4s 状態に飛躍する時、水素と化合して CuH を合成するが如きである。此場合の力を潜在原子價力と假りに命名するならば、斯る力は活性化吸着の場合にも現はれる。即ち、高温度に於ては金屬原子の内部電子は低準帯 (lower band of level) より高準帯への飛躍が可能であり、斯くなりたる低準帯 (即ち、不完全になりたる電子殻) の電子等は外部氣體原子との間に相互作用を起すのである。斯る吸着は Garner¹⁵⁾ によりて高温度の炭素—水素の吸着系に於て發見されて居る。此種類の吸着は大概不可逆的であつて固體の表面原子は脱着の場合氣體原子と共に化合物を作つて分裂するものである。之は固體—氣體原子間の力が固體原子同志間の力よりも大である事を意味するものである。

斯の如く活性化吸着に作用する原子價力には種々あつて其は無極原子價力と有極原子價力 (ion 結合) の兩限界の間に實に無數にあると云ふ事が出来よう。此處には無極原子價力による活性化吸着のみを考へる事にする。

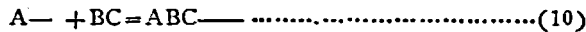
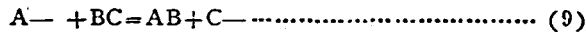
B. 活 性 化 熱

此の場合に於ける活性化吸着には活性化熱を必要とするが、此れは (1) 何故に必要であるか、(2) 其の大きさは理論的に如何ほどのものであるかを考へんとす。

(a) 活性化熱の必要な所以

(i) 原子價の性質より

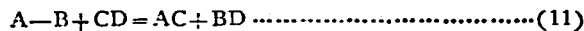
London の理論によれば自由原子價を有する原子は他の分子に對して引力を及ぼさず、却つて斥力を及すと云ふ。之は普通に今まで、自由原子價を有するものは、活性にして、直ぐ、化合し得ると假定して居る所と非常に異なる所である。然し此斥力は、他の力、例へば強衝突を適用して、此兩者（自由原子價を有する原子と分子）を近密に壓する事が出来れば直に引力によりて打ち勝たれるものである。斯る場合に於ける反應に次の如き二種がある。



但し (10) は BC に二重結合があるか或は高原子價力が潜在して居る時にのみ起る。

扱て固體表面には自由原子價を有する金屬原子 $A-$ が存在すると考へられるが、之は氣體分子に對して何等の引力も及ぼさないのである、併しながら他種の力（衝突など）によりて仕事されて或程度のエネルギーを得た時、始めて之は⁽⁹⁾、或は(10)の如く反應する。此處に吾人は活性化熱の必要を理解する事が出来る。(10) は自由原子價を有する表面複合物を生ずる場合であつて、即ち、活性化熱を要する吸着である。

London は更に固體表面に於て他種の原子價力のある事を示して居る。⁽¹⁰⁾それは固體表面原子間に緩く對稱的に結ばれて居る所の一對の原子價である。(a pair of valencies loosely attached)。今表面原子 A 及 B が斯る原子價にて結ばれて居るとし之を $A-B$ で示すとする。斯るものは容易に、CD なる氣體分子が少量の活性化熱を吸収する時、⁽¹⁷⁾之と反應する事が出来る。此の時の反應に次の二種がある。



* 此エネルギーを活性化熱と稱し、斯るエネルギーを得た時に、分子或は原子はポテンシャル障壁を越へたと云ふ。



但し (12) は CD に二重結合がある場合である。

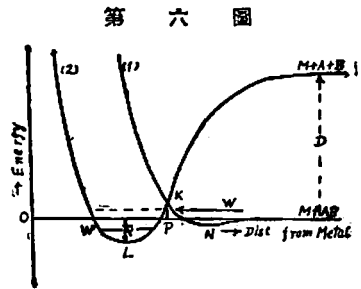
此反應に於て (11) は CD なる氣體分子が解離して吸着される場合であつて (12) は表面複合物を生ずる場合である。(10), (11), (12) による吸着は共に實驗的に確められて居る所である。¹⁵⁾

(ii) エネルギー曲線の考察より

金屬 M に氣體分子 AB の吸着を考へよう。

前節に於て考へたる如く水素分子の吸着は van der Waals 力に依つてなされるが故に、其エネルギー曲線は第六圖の曲線

(1) の如く示される。然るに、原子狀に解離して吸着して居る所の活性化吸着のそれは曲線 (2) の如くなるのであろう事が想像される。何となれば、此場合に原子 A , B 等は (1) よりもつと近接して金屬 M に吸着して居るであろうし、又、其エネルギーの極小値は



(1) の場合よりも、もつと小であると考へられるからである。又、金屬 M より無限遠の距離に於ける曲線 (1) と (2) の差は AB の解離熱を與ふべきであるからである。

曲線 (1), (2) の交點を K とし、零エネルギー標準よりの高さを P とすれば之は何を意味するか。

今、或る速度を以つて氣體分子が金屬表面 M に飛んで來たとする。若し、之が M に吸着したとすればそれは N なる點に於て分子狀に吸着して此處に於て垂直に振動して居るであろう。斯く振動して居る中に、段々エネルギーを蓄積して K 點に達したとする。然らば AB は金屬表面に沿ふて解離し始めるであらふ。此處に於て曲線 (1) は (2) へと轉換する。之と同時に A , B 原子は M 表面に突進し

(170)

(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

来り、共有するエネルギーを M 原子に與へ（吸着熱）新しき平衡位置 L に落ちて来るのである。即ち、活性化吸着を起すのである。故に、(1) なる吸着より、(2) なるそれへ變るには少くとも P だけのエネルギーを吸収しなければならない。之れ即ち、活性化熱（ポテンシャル障壁）である。

上述の如き考察にて活性化吸着に最適温度 (optimum temperature) のある事を説明する事が出来る。今 K より少し小なるか、或は、少し大なるエネルギー W を以つて、吸着分子が、固体表面にやつて來たとする。量子力学に依れば $W \gg K$ 又 $W \ll K$ で無い限り、斯る分子はポテンシャル障壁 P を越える事が出来ると云ふ。然しながら、此確率は W が K より小なれば、小なる程、又、大なれば大なる程、小である。

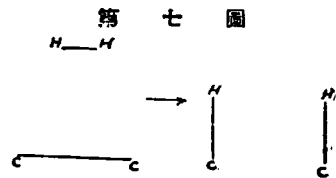
然るに、W は温度に比例するものなれば、活性化吸着は、温度が低ければ、低い程、小にして、又、高ければ高い程、小なる事が理解される。即ち最適温度の存在する事が判る。Benton 及 White の吸着恒壓曲線に於て生ずる所の極小點は斯くしてよく説明される。此最適温度は次の如くして、求められる。

温度 T に於て、固体表面に垂直なる分子の最可能的運動エネルギーは $\frac{1}{2}kT$ で與へられる。故に吸着に最もよき條件として $\frac{1}{2}kT = P$ とする事が出来る。之より、算出したる $T = \frac{2P}{k}$ が、實驗のそれとよく一致するかを見る事は、興味深き事であるが、之は今後の研究に待たねばならぬ。

(b) 活性化エネルギーの理論的計算

(i) 一般原理。

今、炭素に水素の吸着される場合、即ち、第七圖の如き場合を考へよう。此系に含まる、四原子の結合エネルギーは量子力学によりて



$$E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2$$

$$+ \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_1 - \beta_2)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2]}$$

.....(13)

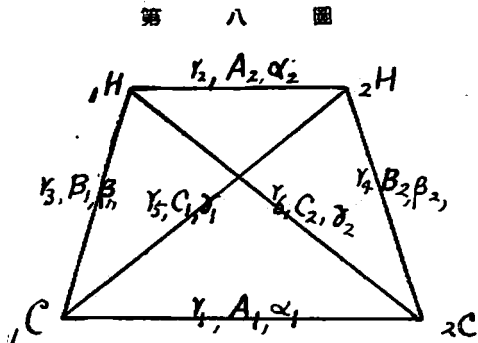
によりて與へらる。

—(紹介)—

此處に於て A_1, B_1, C_1 , 等は二原子間の Coulomb 力によるエネルギーであつて, $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ 等は二原子間の交換エネルギーである。而して之等は, 皆, 夫々二原子間の距離 r の函數である。第八圖に於て, 二個の炭素及水素原子を區別する爲に ${}_1\text{H}, {}_2\text{H}, {}_1\text{C}, {}_2\text{C}$ 等の符號を用ひ, 之等各二原子間の距離

r と共に, 此函數と考へらる Coulomb エネルギーと交換エネルギーを示してある。

今, 第七圖の如き吸着が起る爲には, r_3 及 r_4 は段々小となり r_2 は大きくならねばならぬ。故にその中間に於て



$$\alpha_1 + \alpha_2 = \beta_1 + \beta_2 \dots \dots \dots (14)$$

なる状態を通過すべきである事が想像される。即ち此状態に於て (13) の E は最小にして (ポテンシャルは最大), 第七圖の關係は可逆である。(之は理論的にも (13) より簡單に示される¹⁵⁾)。此の E を E' とし (13) に (14) の關係を代入すると

$$E' = [A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2 + \alpha_1 + \alpha_2 - \gamma_1 - \gamma_2]_{\min} \dots \dots (15)$$

故に活性化エネルギー ϵ は

$$\epsilon = D_1 + D_2 - E'^* \dots \dots \dots (16)$$

にて與へらる。但し D_1, D_2 は夫々 $\text{C}-\text{C}$, 及 $\text{H}-\text{H}$ の解離エネルギーである。(15) 及 (16) によりて ϵ を計算せんには $A, B, C, \dots, \alpha, \beta, \gamma$ の量を知らねばならぬ。

今 r_1 を除き, 他の r が全部無限大の時, 即ち, ${}_1\text{C}-{}_2\text{C}$ のみありて ${}_1\text{H}-{}_2\text{H}$ が

- 此處にて, 結合エネルギーはポテンシャルエネルギーの負数を以つてした。例へば $\text{C}-\text{C}$ の結合エネルギーは D_1 である。但し完全に, 解離した状態を, エネルギー零の状態とす。

(172)

(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

遠く離れて居る時のエネルギーを E_1 とすれば, $E_1 = A_1 + a_1$ で與へられる。同様に r_2, r_3, r_4, r_5, r_6 を除きて他の r が全部無限大の時のエネルギーを夫々 E_2, E_3, E_4, E_5, E_6 とすれば

$$\left. \begin{aligned} E_2 &= A_2 + a_2 & E_3 &= B_1 + \beta_1 & F_4 &= B_2 + \beta_2 \\ E_5 &= C_1 + \gamma_1 & E_6 &= C_2 + \gamma_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

である。然るに E_1, E_2 , 等は Morse の方程式

$$E = D'(2e^{-a(r-r_0)} - e^{-2a(r-r_0)}) \dots\dots\dots (18)$$

によつて容易に r の函数として計算し得る。此處に於て

$$a = 0.1227 \omega_c (M/D')^{\frac{1}{2}}$$

D' = 解離熱 + half quantum of vibrational energy

it has in the lowest level.

r_0 = 二原子間の平衡距離

ω_c = 最低水準に於ける振動數

$$M = \text{還元質量} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

にして、其數値は分光學の數値より容易に求められる。

A, B, C 等は大體に於て、此 E_1, E_2 の 10% をとればよい事が知られて居るが故に、(17) によりて a, β, γ 等を求める事が出来る。斯く得たる A, B, C 及 a, β, γ を (15) に代入して其の極小値 E' を求め (16) によりて活性化熱を求めるのである。此の計算に用ひる恒數は第一表に提示した。

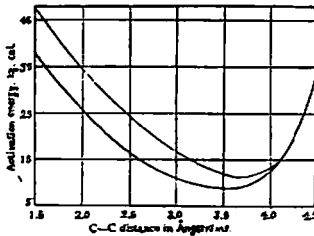
第 一 表

Bond	$\omega, \text{cm.}^{-1}$	$r_0(\text{\AA.})$	$D(\text{Kg.cal.})$
C—H	2920	1.13	92
H—H	4262	0.76	101.5
C=C	1623	1.54	123
C≡C	1960	1.54	162

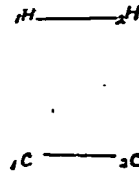
(ii) C—C の距離と活性化熱

上述の如く活性化熱を求めるのであるが、此時、C—C の距離に依つて、其大

第 九 圖



第 十 圖



さを異にし、第九圖の如く 3.6 Å に於て極小値を與へる事を見た。^{*}

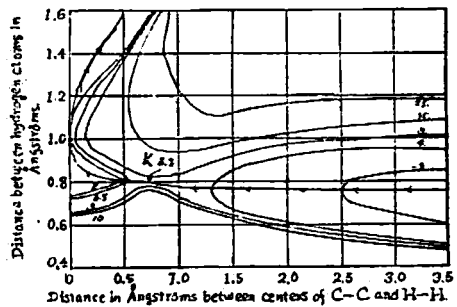
C—C の或距離に於て、 ε の極小値を與ふべき事は次の如き考察によつても明かである。第十圖の如く C—C 及 H—H の長さが等しいとする。然らば ${}_1\text{C}-{}_2\text{H}$, ${}_2\text{C}-{}_1\text{H}$ 間の相互作用は最大になり、(13) に於て γ_1, γ_2 が大になるから E は減少する、故に (16) に依つて ε は大になる。逆に、 ${}_1\text{C}-{}_2\text{C}$ の距離が非常に大となりとす。然らば H_2 が吸着されるには、先づ解離されなければならぬ。即ち、少くとも 101 Kcal の活性化熱を必要とする。故に此兩極限の間に ε 極小を與ふる所の C—C 距離があると考へられる。

故に C—C の距離を 3.6 Å とし、之に對する、 H_2 の吸着を考へんとす。

(iii) エネルギー等高線圖の作成と
其の解析

$a_1 + a_2 = \beta_1 + \beta_2$ の時即ち (15) の成立する時 $r_3 = r_4, r_5 = r_6$ なる事が想像されるし、又、實際に於て (13) より

第 十 一 圖



* 次に述ぶる如き方法にて C—C の一定距離に於ける ε を求め、C—C の距離を變へた時に、 ε は如何に変化するかを圖示したものが第九圖である。

(174)

(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

り然りである。故に此場合の各一對の原子間距離は r_2 及 r_3 によりて凡て規定される。故に、 r_2 と r_3 を少しづつ變へて (13) によりて E を計算し、同ポテンシャル線を書けば第十一圖の如くなる。^{*}

圖に於て吸着進行の徑路を矢によりて示してある。即ち、一個の水素分子が、第一溪谷（即ち、水素一個分子と吸着されて居ない所の C—C に相當するもの）を走つて固體表面に近接して來る時に、其ポテンシャルエネルギーは固體表面より $0.77\text{\AA}$ に至るまで斷熱的に増加して 8.8Kcal となる。此點は此溪谷と二個の炭素水素化物に相當する溪谷（臺地とも見らる）とを分つ所の分水嶺に相當するが故に、此點に於て第七圖の關係は可逆的に成立す。即ち、此點は $\alpha_1 + \alpha_2 = \beta_1 + \beta_2$ の關係が成立する所であつて 8.8Kcal は即ち、活性化熱である。^{**} 吸着が起る時には矢にて示せる如く、第二の溪谷を傳つて C—C に近接すると共に、有するエネルギーを放射して H—H の距離は、益々大となる。即ち、解離して吸着するのである。第十一圖を見るに、水素分子が炭素原子に近い吸着される時の経路は圖解的に第十二圖の様である事が判る。H₂ が C 原子に近づく

第 十 二 圖

時に H—H の距離が略々不變である事は興味深き事である。(H₂, $r_0 = 0.76\text{\AA}$)

此の圖に於て K 點（横軸、 $0.77\text{\AA}$ 、縦軸、 $0.80\text{\AA}$ ）の第一溪谷の谷底より計りたる高さ、即ち、

8.8Kcal ($-\epsilon = E' - (D_1 + D_2) = 8.8\text{Kcal}$) は活

性化熱である。又、第一溪谷と第二溪谷の高さの差は、吸着熱である譯である。

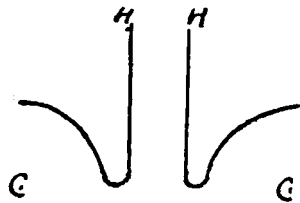
脱着の活性化熱は吸着熱+吸着活性化熱である。C と H₂ の反應に於て吸着熱は 2Kcal である事が、實驗的に、確められて居る。故に、此活性化熱は略零に近いとする事が出来る。理論値が 8.8Kcal の如き高値を示すのは、Coulomb エネルギーを、10% とした事に、よる様に思はれる。Eyring は或實驗的根據の下に、C—H, C—C に對して、14% として 5.6Kcal を得て、實驗との一致が近づく事を見てゐる。

上述の如く理論的に活性化吸着の活性化熱と吸着熱を計算する事が出来るが、

* 此圖は等高線式の地圖の様に書いたものである。而して其稠密によりて、其傾斜を示す。

** E' は此 K 點に相當する結合エネルギーである。

——(紹介)——



斯る研究は筆者の知る範囲では餘りない様に思はれる。

3. 收 着

之は種々なる力によつて起ると考へられるが其の中の主なるものは毛管作用によつて起るものと、吸収(溶解)によつて起るものである。前者は、固體表面に存在する小孔(毛管)に於て、表面作用により液體の平衡壓が降下する事によつて生ずるものである。而して之は温度の上昇と共に減じ、氣體の臨界温度と沸點との中間位の温度に於て、殆んど消滅するものであり、夫れ以上の温度に於ては、常壓の吸着には全然關與しないと考へられるものである。²¹⁾之等の事を理論的に考察する事は興味ある事であるが、此處には略して、専ら、吾人の考察を後者即ち吸収に向けて行かうと思ふ。

Ward²²⁾ は 25.~200°C に於て Cu に對する H₂ の吸収を測定し

- (i) 一定壓、一定温度に於て吸収量は時間の自乗根に比例する事。
- (ii) 一定温度に於て吸収量を時間の自乗根にて除したる商は Cu の外表面の吸着濃度に比例する事。
- (iii) 吸収量と温度との間に $e^{-E/kT}$ なる冪數關係がある事 (E は活性化エネルギー)

を認めた。斯る事は理論的に、如何様に説明し得べきか。之には吸収は如何なる作用によつて起るものであるかを、考へねばならぬ。又後者の爲には固體表面の性質が如何であるかを究める必要がある。

A. 固體表面の性質

前述せる如く、KCl 結晶の如き表面にはポテンシャルの極大と極小の所とがある。第十三圖^{*}に於て (・) にて示せる點 (C) を極大とし、(+) にて示せる點 (A) を極小とする。而して連續せる線 B は、全表面に亘つて、居る所の、等ポテン

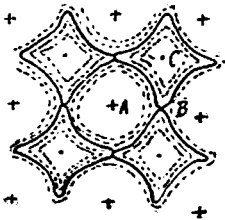
* 此れは表面に平行なる平面に於けるポテンシャル場を示す。

(176)

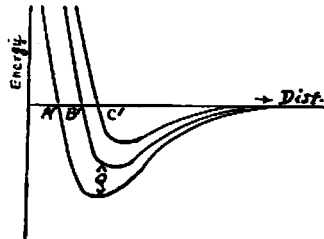
(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

シヤル線とす。然らば此等の點 A, B, C に就き、エネルギー曲線は第十四圖 A', B', C' の如くなる。

第十三圖



第十四圖



點 A に吸着されて居る所の氣體原子は、之等の點の周圍に振動して居る。若し之が、等ポテンシャル線 B に達するに十分なるエネルギーを、固體原子より得る時、吸着原子は、A より B に移り、此處に於て吸着原子は、此線に沿ふて、固體表面を二元氣體の如く動き廻るのである。即ち、吸着原子に、二種ある事が判る。即ち、振動する固着原子と、二元運動をする可動原子とである。

尙ほ結晶の表面には無数の小さい細隙(分子大)のあることが理論的にも又實驗的にも提示されて居る。即ち Lennard-Jones 及び Dent によれば LaCl 型の如き有極結晶に於ては表面層の原子配列は内部の其れよりも 5% も密になつて居ると云ふ。故に此の表面を縮少せんとする横張力 (lateral tension) は表面に無数の細隙を造ることによつて消滅される。反對に無極結晶の場合には表面は内部結晶より 5%—10% ほど疎になつて居ると云ふ。

今前者の場合を考へよう。固體表面に斯る細隙が生ずると氣相には直接觸れないが固體内部に數多の内部表面の生ずることが解る。斯る内部表面は氣相より衝突し來る氣體分子によつては直接に吸着は行はれない。然し二元吸着原子或は分

* 此れは表面に垂直なるポテンシャル場を示す。

** Ward は 25°—200° に於て實驗せるが故に其の吸着水素は原子狀と考へらる。

子が此の細隙にやつて來た時には、此れが此の細隙に副ふて内部に進入して行くことによつて、此れを吸蔵することが出来る。此の現象が即ち吸収である。

B. 吸収現象の理論的考察

上述の如き方法にて吸収が起る時に其の吸収量は如何程になるかを理論的に算出せんとす。

上に活性化されて可動状態になつた吸着原子のみが吸収を起し得るものとした。今外部表面に存在する吸着原子の濃度を n とし、各原子は 1 秒間に γ 回だけ活性化されるとする。然ば $dx dy$ なる面積内に存在する活性化原子の数は 1 秒間に $\gamma n dx dy$ 個である。斯る原子は脱活される迄に l cm 運動し得ると考える。(即ち l = 平均自由徑)。然らば此れが r なる距離を脱活されずに運動し得る確率は $e^{-\frac{r}{l}}$ で與へられる。

今或細隙の周邊上、 $d\sigma$ なる部分を考へ (第拾五圖参照) 此れより r なる距離に (周邊上の垂線と θ なる角をなして) $dx dy$ なる面積があるとする。此處に存在する原子が單位時間に $d\sigma$ へやつて來る原子数は

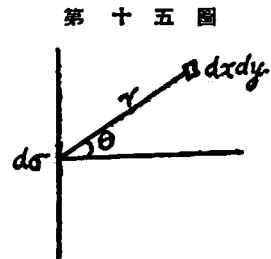
$$\gamma n e^{-r/l} \left(\frac{\cos \theta l}{2\pi r} \right) dx dy$$

で與へられる。何んとなれば $\frac{d\sigma \cos \theta}{2\pi r}$ は $d\sigma$ の方向のみに進行する原子の部分 (fraction) であるからである。

今 $d\sigma$ に垂直な方向に於て濃度に均一勾配が有るとする即ち

$$n = n_0 + r \cos \theta \frac{\partial n}{\partial \sigma}$$

此處に於いて n_0 は $d\sigma$ に於ける濃度である。故に凡ての方向より $d\sigma$ へやつて來る原子の数は



- 此の場合に兩内部平面が氣體原子にて吸着される場合には矢張此れを吸着と云はねばならない。兩平面が吸着された上に氣體が吸蔵される場合は毛管凝結である。然し此れを區別することは出来ない、故に此れを一緒に吸収とした。

(178)

(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} r \left(n_0 + \frac{dn}{dc} r \cos \theta \right) e^{-r/l} \frac{\cos \theta d\sigma}{2\pi r} r d\phi dr$$

$$= \frac{1}{2} r l^2 \frac{dn}{dc} d\sigma$$

である。故に単位周邊にやつて来る原子の數即ち正味の流量 Γ は

$$\Gamma = \frac{1}{2} r l^2 \frac{dn}{dc}$$

である。今可動原子の平均横速度 (average lateral velocity) を $\bar{c}$ とし可動状態にあり得る時間を τ とすれば $l = \bar{c}\tau$ である。又時間 τ^* を以て活性化状態より次の活性化状態になる迄の時間とすれば $\tau = \frac{1}{\tau^*}$ である。故に上式は

$$\Gamma = - \frac{\bar{c}^2 \tau^2}{2 \tau^*} \frac{dn}{dc} \dots \dots \dots (19)$$

此處に於て一符號は濃度の大きな方向より小なる方向への流を表す。今 dx なる距離にある二本の平行周邊によつて圍まれてゐる所の面積を考へ、此れに入り来り、而して出て行く數を考ふれば吾人は容易に次の關係を得る。

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{d\Gamma}{dx} = D \frac{d^2 n}{dx^2} \dots \dots \dots (20)$$

$$D = \frac{\bar{c}^2 \tau^2}{2 \tau^*}$$

(20)は普通の擴散式にして氣體の外部表面より細隙を傳つて内部表面への流れを表す式である。今外部表面の吸着濃度は不變にして、且つ細隙は非常に深く其の末端の濃度は (時間 $t=0$) に於て零であるとする。然らば(20)の解は次の如く與へらる。

$$n = n_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi \right\} \dots \dots \dots (21)$$

$$\xi = x / 2\sqrt{Dt}$$

或時間に於て單位時間に外部表面より内部表面に向つて、單位の長さの周邊を通る原子の數は (19) より

$$(\Gamma)_{x=0} = -D \left(\frac{dn}{dx} \right)_{x=0} = n_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

である。故に或る時間 t に於て、單位周邊を通り、固體内部に吸収される量 S は次の如く與へらる。

$$S = \int_0^t (\Gamma)_{x=0} dt = 2n_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} = n_0 \bar{c} \tau \sqrt{\frac{2t}{\pi \tau^{**}}} \dots (22)$$

即ち S は $\sqrt{t}$ に比例する。

今吸着原子の垂直振動の週期を τ とすれば $\tau \doteq \tau^*$ とすることが出来る。又活性化エネルギーを E_0 とすれば此れを有する原子の全體に對する分數は $e^{-E_0/kT}$ にして此れは

$$\frac{\tau}{\tau^{**}} = e^{-E_0/kT} \quad \therefore \quad \tau^* = \tau_0 e^{E_0/kT} \dots \dots \dots (23)$$

である。又外部表面に存在する全細隙の周邊の長さを A とすれば時間 t 後に固體内部に吸収される量 S は (上記の關係を挿入して) 次の如く與へらる。

$$S = An_0 \bar{c} e^{-E_0/2kT} \sqrt{2\tau_0 t / \pi}$$

此の式に於て $c = c_0$ とすることが出来る^{**}。但し c_0 は $E_0 = \frac{1}{2} mc_0^2$ を満足するものである。此れを上式に挿入すると結局

$$S = An_0 c_0 e^{-E_0/2kT} \sqrt{2\tau_0 t / \pi} \dots \dots \dots (24)$$

を得る。

(a) Ward の實驗結果の説明

此の式はよく Ward の實驗結果を表すことを知る。即ち

(i) (24) に於て n_0 は周邊上の吸着濃度にして一定温度と一定壓に於ては一定であるが故に、斯る條件に於ては $S \propto \sqrt{t}$ である。

第十六圖は Ward の實驗結果であつてよく此の關係の成立することを見る。此の圖に於て各曲線の最後の部分が彎曲して來るのは吸着と共に壓力の減少が起り、此れがため n_0 が一定値を保たないことによる。然し n_0 一定と考えられる最初の部分が直線的であり、又高壓力のものほど長範圍に亘つて直線的であることは理論とよく一致する所である。

* Lennard-Jones, Trans. Fard. Soc. 27, p 350 (1932) を参照。

** 此れも上記脚註の文献参照。

△ 高壓に於ては吸着量は壓力に餘り關係せず。

(180)

(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

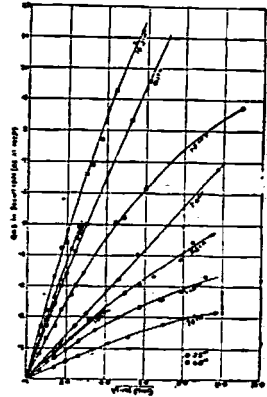
(ii) (24) より

$$S/n_0\sqrt{t} = A c_0 e^{-E_0/2kT} \sqrt{2\tau_0/\pi}$$

なるが故に左項は壓力の如何に係らず一定温度に於ては一定である。此れも Ward の實驗結果と一致する所である。

第十六圖に於て各曲線の最後の部分に附したる數字は初壓を表すのであつて、吸着量 n は略此れに比例すると考えられるが故に一定温度に於ける曲線が初壓の大なるに従つて上に並ぶことは定性的に此れを證するものである。(Ward は實際に計算によつて此れを示して居る。)

第十六圖



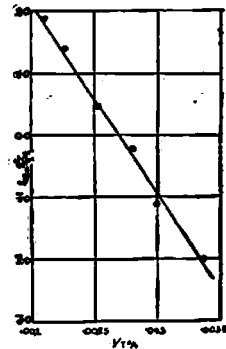
(iii) 今固体の全表面積を Δ とし、此れに吸着されて居る所の全吸着量を q とすれば $q = n_c \Delta$ である。此の關係を (24) に挿入して

$$\log_{10} \frac{S^2}{q^2 t} = \log_{10} \frac{2A^2 c_0^2 \tau_0}{\pi \Delta^2} - \frac{E_0}{kT \log_e 10} \dots\dots\dots (25)$$

を得る。故に $\log_{10} \frac{S^2}{q^2 t}$ と $1/T$ を圖示すれば直線を得、其の傾斜より E_0 を求めることが出来る。

此のことも Ward の實驗と一致する所である。(第十七圖参照) Ward は $E_0 = 14,100 \text{ cal}$ なることを見たのであるが、此れは即ち吸着分子が可動的 (mobil) になる爲めに要する活性化熱であることが此の理論によつて理解される。

第十七圖



Lennard-Jones の理論は斯く Ward の實驗結果に對して極明快なる説明と解釋を與ふるのみならず、よりもつと進んで固体表面に存在する細隙にて圍まれた小面 (patch) の大きさと、吸着分子が固体表面に二元運動をする時の横速度を與へることが出来る。

—(紹介)—

(b) 小面の大きさの決定

$$(25) \text{ に於ける恒数を } \alpha \text{ とすれば } \frac{2Ac_0^2\tau_0}{\pi\Delta^2} = 10^\alpha$$

又外部表面に存在する小面の面積を d^2 にて表はすならば斯る小面の数は Δ/d^2 にして A は $A=4d$, Δ/d^2 にて與へらる。此れを上式に代入して

$$d = \{32c_0^2\tau_0/\pi 10^\alpha\}^{1/2} \dots\dots\dots (26)$$

を得る。

$$\text{今 } \alpha = 8.3/\log_{10} 60, \quad c_0 = \sqrt{\frac{2E_a}{2.016}} = 10^8 \text{ cm/sec.}$$

$$\tau_0 = 10^{-13} \text{ sec.}$$

を代入すると

$$d = 2 \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

を得る。此れは Ward の用ひしものの大きさが平均 $12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ であつたと云ふこととよく一致する。又此れから此の小面は微結晶の大きさに相當するものであり、細隙は微結晶間の間隙であることも想像される。

(c) 吸着原子の横速度

平均自由徑 l は先に $l = \bar{c}\tau = c_0\tau_0$ なる関係のあることを見た。

$$\therefore l = 10^6 \times 10^{-13} = 10^{-7} \text{ cm.}$$

又活性化状態より次の活性化状態迄の時間 τ^* は (23) により

$$\tau^* = \tau_0 e^{E_0/kT} = 10^{-13} \cdot e^{14700/kT} = 10^{-4} \text{ sec.} \quad (T=350^\circ)$$

である。然に $\tau_0 + \tau^*$ の間に $l \text{ cm}$ 丈運動するから或る原子の一秒間に動き得る可能距離は $10^{-7} \div 10^{-4} = 10^{-3} \text{ cm}$ である。此れは Brown 運動より求めたる値 10^{-5} cm に比べると大きい様であるが然し其の何れが真であるかは今後の實測に待ねばならぬ。兎角斯る簡單なる實驗より固體表面上吸着分子 (原子) の速度を與へ得ることは興味深きことと云はねばならぬ。

1932, 6 月

物理化学研究室雜誌會にて。

- Brown 運動に對して $\bar{s} = \sqrt{2D/t}$ なる式あり。但し $\bar{s}$ は t 秒間に動き得る距離を示す。此の場合には $\bar{s} = \sqrt{2l/t} = 10^{-5}/\sqrt{t}$ となる。故に $t=1$ の時は $\bar{s} = 10^{-5} \text{ cm}$ となる。

(182)

(李 泰 圭) 吸着現象の理論的考察

文 献

- 1). Benton and White, J. Am. Chem. Soc., 52, 3225 (1930).
物理化学の進歩, 4, 昭和5年(抄) 3頁
- 2). Ward, Proc. Roy. Soc., 133, 525 (1931).
- 3). Taylor and Williamson, J. Am. Chem. Soc., 53, 2168 (1931).
Taylor and McKinney, *ibid*, 53, 3604 (1931).
- 4). Taylor, *ibid*, 53, 578 (1931).
- 5). 北川, 物理學の進歩, 6, 106 (原)
- 6). London, Z. Physik, 63, 245 (1930).
- 7). London, Z. Physik, 63, 245 (1930); Z. phys. Chem., B11, 222 (1930).
- 8). Wang, Z. Physik, 28, 663 (1927).
- 9). Lennard-Jones, Proc. Lond. Phys. Soc., 43, 461 (1931).
- 10). London and Polanyi, Z. phys. Chem., B 11, 222 (1930); Nature 18,
1090 (1930); Polanyi, Trans. Farad. Soc., 27, 316 (1932).
- 11). London, Z. Physik, 63, 245 (1930).
- 12). London, Z. phys. Chem., 11, 222 (1930). 参照。
- 13). Taylor, J. Am. Chem. Soc., 53, 578 (1931).
- 14). Heitler-London, Z. Physik, 44, 455 (1927).
- 15). Garner and Kingman, Nature, 126, 352 (1930); Trans. Farad. Soc. 27,
321 (1931).
- 16). London, Z. Elektrochem., 35, 561 (1929); H. Ekstein and M. Polanyi,
Z. phys. Chem., B, 15, 334 (1932).
- 17). London, *ibid*, item.
- 18). I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916); Langmuir and King-

- dom, Phys. Rev., 24, 570 (1924); Benton, Trans. Farad. Soc., 27, 202 (1932).
- 19). H. Eyring, Am. Chem. Soc., 53, 2544 (1931).
- 20). Eyring and Polanyi, Z. phys. Chem., B 12, 279 (1931).
- 21). Polanyi, Trans. Farad. Soc., 27, 831 (1932) 参照。
- 22). Ward, Proc. Roy. Soc., 133, 525 (1931).
- 23). Lennard-Jones and Dent, Proc. Roy. Soc., 121 A, 247 (1928); Smekal, Physik. Z., 26, 707 (1925); Z. Physik, 45, 869 (1927); Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci., 15, 253 (1929); Stransky, Z. Elektrochem., 36, 25 (1930).