

## 界 面 化 學 (I)

Irving Langmuir

李 泰 圭 (譯, 補註)

本稿は米國 G. E. 會社研究所副所長 Irving Langmuir 博士が岩重資金による電氣協會の招聘により昨秋來朝せられた時、京都帝國大學(11月19日)に於てなされた講演の内容である。氏は周知の如く1932年度のノーベル賞の受賞者である。本講演の内容は同年12月14日氏が受賞の際 Stockholm に於てなされたそれと略々同様のものゝりであるがそれよりも尙ほ理解し易く面白く講演されたのである。而して之れは氏が職掌柄、電球内の W 纖維に對する種々の氣體の作用につきなされた研究より、如何にして彼の吸着新理論を誘導するに至つたか、又更に進んで如何にして二次元世界に於ける新物理化學を展開し得たかを歴史的に然も理論的に詳述せられたものである。博士と同一方面の研究に携つてゐる我教室にとりては博士の講演は殊更に興味深きものであつた。従つて講演後、教室の諸員によりて二三の討議もなされたのであつた。之れに對し同博士の懇切丁寧なる御説明を賜はりたるを深く茲に感謝し、且つ此の度電氣協會の御了解の下に此の有名なる御講演を紹介する光榮を得た事を感謝する次第である。

茲に紙面の都合上二回に分けて之れを紹介しようと思ふ。

## [I] 序 論

## (1) Dewar の發見

化學者は既に古くから“界面”には氣體或は溶質がよく凝集して居る事を發見し、之を吸着と稱して取り扱つて來た。此處に界面とは二相間の境界面の意であつて例へば相互に混合しない二液間のそれは即ち界面である。Sir James Dewar<sup>2)</sup>は液體空氣の溫度に冷却されたる炭素が多量の酸素及窒素を捕集し得る事を發見したのであるが、之れは其の最も有名なる一例と言ふ事が出来よう。此の時には是等瓦斯は炭素表面に凝結して居るものとして此の現象を説明して居た。蓋し微粒炭素の表面は驚くほど大なるものであつて其れは上記の事實を説明するに充分であつたからである。

## (2) 表面張力と吸着

何人にも親しみ深き吸着現象の一例は水に對する石鹼の作用がそれであろう。水は非常に高い表面張力(自由表面の1 cmにつき73ダイン)を有する液體であつて之れは次の實驗から明かである。清淨な水の中へ指を浸して之を引き上げた時に指から滴る水滴の大きさは他の普通の液體の何れの場合に於けるよりもより更に大であることを見る。此の場合重力に反して水滴を保つ所の力が表面張力である事を思へば上述の事は直ちに了解される事である。斯る張力を有する水に極少量の石鹼を溶かす時には其の表面張力は20ダイン以上も降下し<sup>3)</sup>従つて斯る水は小滴を形成するのである。此の事は一方の指を石鹼溶液に浸し、引き出したる時に其れより滴下する水滴が純水のそれよりも數倍小であることより容易に理解される。然らば如何にして斯く少量の石鹼が斯の如き現象を引き起すのであらうか。

## (3) Gibbs 式

Willard Gibbs<sup>4)</sup> は表面張力を降下する溶質(例へば石鹼分子)が表面層に凝集即ち吸着される事により上述の現象が起るものとし、理論的に次式を誘導したのである。

$$\frac{dF}{d(\log_e p)} = \sigma kT \dots\dots\dots (1)$$

茲に  $d$  は吸着平衡状態に於ける吸着質の蒸氣分壓,  $\sigma$  は單位面積に吸着されたる分子の數,  $T$  は絶對溫度,  $k$  はボルツマン恒數で  $1.37 \times 10^{-16}$  エルグ degree<sup>-1</sup>,  $F$  は擴る力 (Spreading force) と稱するものであつて次式で與へられる。

$$F = \gamma_0 - \gamma \dots\dots\dots (2)$$

茲に  $\gamma_0$  は純溶媒の表面張力であつて  $\gamma$  は溶液のそれである。

## [II] 新吸着理論の發展経路と其の根底

### (1) 従來の吸着理論

1910年迄には多くの相違せる吸着説が提出されたのであるがその何れも十分なるもので無かつた。是等の多くのものは表面の近所に於ける濃度の増加を丁度地球引力による地球表面層の保留に類似するものと考へて居たのである。故に吸着された瓦斯は固體表面から短距離に互つて存在する微雰圍氣 (Miniature atmosphere) の一種と考へたのである。一般にかゝる理論は固體表面に於ける瓦斯の吸着を定性的に説明する爲に提出されたものであつて、吸着の智識の多くは經驗的のものであり、且つ Gibbs の法則でさへ實驗的に確められなかつたほどであつた。

### (2) 加熱 W 纖維に對する水素の作用

余は余の講義 [1]<sup>5)</sup> に於て既に次の事を述べて置いた。即ち少量の水素を含む硝子管球中に於てタングステン纖維を熱する時には、H 原子を生ずるのであるが之は更に硝子器の内壁に吸着されるのである。<sup>6)</sup> 此の場合吸着膜の厚さは H 原子の一原子層の厚さを超へないであろうと想像したのであるが、其れは水素原子は容易に分子を形成して脱着するが故に二原子層は形成されないと考へられたからであつた。

上述の硝子表面に於ける吸着水素原子の膜の性質は固體の表面から小距離に互つて存する微雰圍氣のそれと非常に違ふものである。何んとなれば此の場合に水素原子は化學作用又は化學結合によつて表面に吸着されて居ると考へられるからであつて、余は斯る場合が此の外にも亦存在するであろうと想像する様になつた。

### (3) 加熱 W 纖維に對する酸素の作用

(a) 吸着と電子放出 余は當時硝子管球に於ける種々の瓦斯がタングステン纖維の電子放出に對する影響を研究して居たのであるが此の實驗は直ちに固體に安定に而も化學的に吸着されたる膜の一例を提供して呉れたのである。即ち非常に低壓例へば 0.1 mm. 又はそれ以下の壓力の酸素の中で 1500° K に於て W 纖維を熱すると酸素は W と共に  $WO_3$  なる化合物を作るが、之れはかゝる高温にては生成されると同時に纖維から蒸發し去るのである。故に此の場合纖維は見掛上變化なく依然として美しいが其表面の性質は酸素により非常に變化されて居る事を知つた。<sup>7)</sup> 例へば 1500° K に於て纖維からの電子放出は酸素により 1/100,000 程度にまで減少するのである。且つ此の値は W の酸化によりて酸素が充分に無くなつた後に於ても此の低價に止つて居るのである。かくの如き作用は W 纖維の表面に酸素の非常に安定なる吸着膜が

存在する事によりて生ずるものとせねばならぬ。又此の實驗結果より此の吸着膜は  $1500^{\circ}\text{K}$  の如き高温に於て、然も完全真空に於ても長時間の間蒸發しないで存在するものとしなければならぬ。

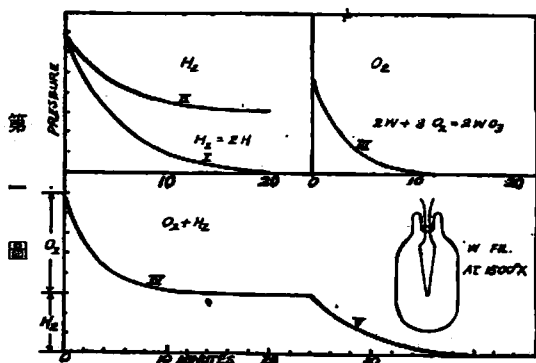
W の表面に一度この膜が生成されると 尙高温に於て蒸發されるや否やを見る事は興味ある事である。 $1860^{\circ}\text{K}$  に於て半時間又は  $2007^{\circ}\text{K}$  に於て20秒間熱する事により、 $1500^{\circ}\text{K}$  に於ける電子放出を100倍よりも更に大ならしむる事が出来た。<sup>8)</sup>

(b) 吸着原子の性質 化學者は温度による蒸發の増加する比から蒸發潜熱を計算して居る。W に於ける酸素膜の蒸發温度係数は非常に大で温度  $200^{\circ}$  の上昇により此の比は100倍も大となるのである。此の事より W 上に於ける膜の蒸發熱は  $126\text{kcal/atom}$  になる事が判つた。それは酸素に於ける水素の燃焼熱に相當するより遙に大であつて酸素膜が W 上に普通の安定なる化合物に於けるよりもより大なるエネルギーで結合されて居る事が判る。故に酸素原子は表面の W 原子と直接化合して居ると云ふ事が出来る。若し然りとすれば酸素原子の第二吸着層が表面に於て生成されるとは想像されない。何となれば第二層の原子は第一吸着層の酸素原子と化學的に結合される事によつてのみ吸着されると考へられるのであるが、第一層の酸素原子は既に化學的に飽和されて居るが故に他の酸素原子と緊密なる結合を生ずるとは普通想像されないからである。

余は既に加熱されたる W 繊維が如何にして水素分子を解離するかを云つた。而してその水素原子が硝子に吸着されることにより水素の所謂消滅 “clean-up” なる現象が起る事も言ふた。然るに  $10^{-6}\text{mm}$  の壓力を與ふる如き酸素の極少量は  $1500^{\circ}\text{K}$  に於ける此の W 繊維の水素解離作用を防ぐに充分であることが判つた。そしてそれは只單に W と水素との接觸が妨げられることによりて起る様である。非常に面白い結果は  $1500^{\circ}\text{K}$  の W の繊維を含む管球に水素及酸素の低壓混合物を入れる時に見られたのである。<sup>9)</sup> 酸素の存在により水素は解離し得ないが、然し水素は W に対する酸素の作用を少しも妨げないのである。故に酸素が W と作用する事により充分になくなる様になれば(20分もすれば壓力は  $10^{-6}\text{mm}$  迄落ちる)水素が急に解離し始め恰も酸素の存在しない時と同様の速度で繼續して行くのである。<sup>\*</sup> 故に此の反應に於ける酸素の作用は毒の作用に類似して居て化學者は斯様に化學作用を止める物質を觸媒毒と稱して居る。

W に於ける酸素の一原子層膜が  $1500^{\circ}\text{K}$  に於ても水素と反應しないと云ふ上記の事實は吸着膜に於ける酸素が普通の酸素と非常に違つた形であることを意味するものである。然し乍ら此の性質の變化は驚くに足らない。何となれば表面上の酸素は丁度  $\text{CaO}$  に於ける O と同様に W

\* 此の事は第 I 圖によつてよく瞭解される。曲線 I 及 II は夫々  $1500^{\circ}\text{K}$  に熱せられたる W 繊維を裝備する管球 (圖参照) に純水素及酸素を導入せる時の Clean-up を示す (曲線 I の説明は略す)。曲線 IV 及 V は水素: 酸素 = 3:5 なる混合物を管球に導入する事によつて得られたるものである。即ち最初の Clean-up IV は純酸素の場合 III の如く進行し、15分にして全部の酸素が消費された後に於ても水素の Clean-up は始まらないのであるが一且之れが始まるや純水素の場合 I の如く進行するのである。



と化学的に結合して居ると考へられるが故に  $\text{CaO}$  に於ける酸素が  $1500^\circ\text{K}$  に於て水素と反應しない事を思へば寧ろ當然であろう。高温の實驗に於て見出されたる温度係數から考ふるに  $1500^\circ\text{K}$  に於て  $W$  上酸素膜は蒸發するの一年以上もかゝるといふ事が考へられる。然るに水素の Clean-up が非常に俄に起り始め、數分間に於て解離により水素の全部が消滅して終ふ上記の事實は注意するに足る。何となれば之れは水素が  $W$  表面と接觸する様になれば表面の酸素は非常に早く全部追ひのけられるといふ事を示すものであるからである。其の理由を上記の實驗結果より考ふるに酸素原子が表面格子に於て非常に緻密に詰つて居るならば水素は  $W$  表面から酸素原子を追ひ除くことが出來ないのであるが、表面に充分隙間が出來て水素原子が吸着される様になれば、その近隣に吸着されたる酸素と直接反應する事が出來、かくして  $W$  上の酸素を逐ひのける様に思はれる。

#### (4) 新吸着理論の誘導

此の種の實驗により余はその當時流行したる説よりも非常に違つた吸着説を誘導したのである。<sup>10)</sup> 新説に於ては、 $W$  表面を丁度表面格子或は checker board と同じと考へ、それは一定の位置に原子を吸着保持するものとし、然も此の吸着は吸着原子と下層の金屬原子との直接の作用によつて起るものとした。故に今吸着層の上に原子が吸着せられて第二層を形成するものとすれば此の兩層間の保持力は第一層のそれよりも非常に違つて居る筈である。換言すれば吸着膜の構造を恰度有機化學者が有機物質の構造を考へる時と同様の見地から考へたのである。

#### (5) 近世物理學と新吸着理論(所謂吸着の物理説及化學説なる語に就て)

吸着に關する古い説を屢々吸着の物理説と稱し上述の新しい説を化學説と稱して居るが、余は此の區別を吸着に含まれて居る力の性質によつてしたのでは無く却つて物理學者及化學者の傳統的研究態度によつてしたものでは無いかと思ふ。物理學者はニュートンの時代から物體間の距離の數乗に比例して變ずる力のみを考へて居たのである。又彼等は空間に擴がつて居る力場例へば重力場、電場及磁場等を考へる多くの機會を持つて居た。それに反して化學者は分子或は原子間の化學作用を考へるが故に是等が相互に接觸した場合のみを考へて居たのである。故に物理化學者が吸着の問題を固體或は液體の表面の力場に於ける原子或は分子の作用と考ふるに至れるは自然の事であつて、又化學者が表面に於ける吸着原子が下層の原子の一又はそれ以上に依つて化学的に結合して居ると考へたのは寧ろ當然の事であろう。

最近に於ては物理學者と化學者の研究態度に於ける、此の區別は全く無くなる様になつて來た。それは物理學者が物質の構造に於て含まれて居る力の多くのものが短距離に働くものであつて原子が相互に殆ど接觸しなければその力は無視される程小くなる事を信ずる様に至つたからである。故に吸着の物理説及化學説なる語の相違は只單なる歴史的興味となつて來つたものである。斯く現代物理學の趨勢が變じて來たのにも係らず化合物の構造を誘導する時に化學者が用ひて來た古い方法は今や前よりも都合よく見える様になつて居り又近世の物理説の強き支持を受ける様になつて來た事は強調するに足る事である。<sup>11)</sup> 故に實際的立場より吸着の如き問題を考へんとするものに取つては之れを數學的計算により六ヶ敷く考察するよりも其の現象の化學的簡單なる考察のみにて足ると言つてよい。蓋し吾人は數學的計算に適當な數値を殆んど持つて居ないからである。

電荷された原子、分子或は大きな電氣双極子の場合を除いては原子或は分子間の力は粒子間の距離が増加するに従つて減少するものであつて分子或は原子が  $10^{-8}\text{cm}$  よりも遠く離れて居

る場合には其の力は粒子が接觸して居る場合のそれに比すれば殆んど無視しても良いのである<sup>12)</sup> 故に吸着の場合にかゝる短距離に作用する力を認めるならばその理論の根拠として十分であつて物理學者の傳統的方法によりて導かれた何れの理論よりも實驗事實とよく一致するのである。

吸着に關する最近の多くの實驗的研究は吸着層の厚さが一原子或は一分子の厚さに過ぎない強い傾向がある事を示して居るが、之は短距離に作用する上述の力の性質から考へれば當然の歸結であり又如何なる條件の下に、より更に厚い膜が生成されるかと云ふ事も容易に考へられる事である。之れに關聯して瓦斯と固體表面間の平衡を考ふる事は吸着の機構を明かにする上に於て非常に都合がよいと考へられるが故に以下之れにつきて考察せんとす。

### [III] 固體表面と氣體分子との相互作用(吸着機構)

#### (1) 非彈性的衝突(凝結速度と蒸發速度)

瓦斯分子は氣相に於て溫度によりて定まる運動エネルギーを持つて凡ての方向に動いて居るのであるから亦或一定の速度  $\mu$  を以て固體表面とも衝突するのである。茲に  $\mu$  は單位時間に單位面積に衝突する分子の数を表はしたものである。氣體運動論によると  $\mu$  は次の式にて與へらる。

$$\mu = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

茲に於て  $m$  は分子の質量である。此の式は更に次の如く變形される。

$$\mu = 2.65 \times 10^{19} p(MT)^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

茲に於て  $M$  は瓦斯の分子量である。

氣體運動論に於て衝突は普通完全彈性的に考へて居る。所が現在に於ては此の假説の正しさは氣相に於て低速度にて衝突する二個の分子が彼等のエネルギーを消費し得ないと云ふ事實のみに横つて居る様に見える。然しながら分子が固體表面に衝突する場合には、其のエネルギーを表面に容易に與へ得ないと云ふ事を、假定する何等の理由も無いのである。否多くの觀測に依つて得らるゝ實驗的事實は一般に斯くの如き衝突は非彈性的である事を示すのである。<sup>13)</sup> 故に吾々は多くの場合に於て入射分子は表面に凝結し、彈性的に反撥されない事が考へられる。併し表面の溫度が十分高い時には吸着分子は表面から蒸發する事が出来るのであつてその蒸發速度は溫度によるのみならず固體と分子間の引力の大きさにも關係するものである。此の關係は次式にて示される。

$$\nu = Ae^{-\frac{w}{kT}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

茲に  $\nu$  は蒸發速度にして單位面積より單位時間に蒸發する原子數を表し、 $w$  は一原子に對する蒸發熱、 $A$  は常數にして溫度に無關係なる恆數である。故に蒸發熱が大なれば蒸發速度は溫度上昇に従ひ非常に速く上昇するのである。

#### (2) 吸着原子或は分子の平均生命

此の理論によれば蒸發と凝結とは全く相互に無關係である。即ち吸着分子が或る短時間に於て蒸發する確率はそれが表面に凝結してから既に經過した時間に無關係である。是等の條件に於て始めて表面に吸着されたる分子は或る平均生命を有するのであつて之れは放射能性原子の生命に對應するところのものである。今蒸發速度  $\nu$  を單位面積に吸着されて居る分子數即ち吸着濃度  $\sigma$  で割るならば吾々は各原子の蒸發に對する單位時間の平均確率を得るのである。

故に之れの逆数  $\tau$  は表面に於ける吸着原子の平均生命である。即ち次式を得る。

$$\tau = \frac{\sigma}{\nu} \dots\dots\dots (6)$$

故に表面に於ける原子の蒸發と凝結間に存在する此の時差は固體表面に於ける瓦斯の吸着の根本的原因と見做すことが出来る。

眞空に於ける種々の物質の蒸發速度は方程式 (5) により温度に關係するのみならず、蒸發物質の性質により非常に異なる値を持つのである。He は  $4^\circ \text{K}$  で蒸發し、W は  $5000^\circ \text{K}$  で蒸發するといふ事を考へるならば此の差異は當然認めらるべきである。<sup>11)</sup>

例へば今 He の如き瓦斯が W の上に吸着される場合を考へるならば  $w$  の値は非常に小さくて方程式 (5) の指數は零に等しい程である。かゝる條件に於て表面に於ける原子の生命は  $10^{-12}$  秒の大さとなつて來て其れは表面に衝突する時に於ける衝突期間に略等しいのである。かゝる條件にては凝結と蒸發の間に何等の區別が無い様になり凡ての過程は非常に速くて、原子が表面を離れる迄にそれと熱平衡に達すべき時間さへも持たない様になるのである。かゝる現象は低沸點を有する瓦斯が比較的高温度に於ける纖條に衝突する時に見受けられる事であつて、例へば W に於ける He の衝突が其れである。<sup>12)</sup> 此の場合その收容係数は 0.1 程であつて之れは He 原子が W 表面に於て  $\frac{1}{10}$  の熱平衡にも達しない中に蒸發すると云ふ事を示すのである。然しながら之れは  $\tau$  値の小さい異狀の場合であつて瓦斯と固體との衝突が一般に彈性的であることを示すものではない。

### (3) 平衡關係に於ける吸着量と平均生命

固體表面が瓦斯と平衡にある場合には凝結及蒸發速度は等しくなつて來て  $\mu = \nu$  となる。然らば  $\sigma$  即吸着された全量は (6) 式によつて次の如くなる。

$$\sigma = \mu \tau \dots\dots\dots (7)$$

表面上の原子が相互に全く無關係に蒸發するならば  $\tau$  は表面上の原子数  $n$  によつて影響されない筈である。然らば (7) により吸着量は瓦斯の壓力に比例して大きくなるべきであるが之れは無限に左様であり得るであらうか。今吸着原子数が非常に大きくなり表面を殆んど覆ふに至つたとする。然らば氣相より表面に衝突する分子は第一層に於ける空地を直ちに見出す事が出来ないであらう。故に第一層の上に第二層として凝結せねばならない。然るに此の原子は最早下層の固體原子と直接に接觸しては居ない。故に彼等を保つ力従つて  $w$  の大さは一般に第一層に凝結して居る原子に作用する力と全く違ふ筈である。故に (7) 式の  $\tau$  は  $\sigma$  に關係するのであつて吾々は最早  $\sigma$  は壓力に比例するとは言へないのである。

### (4) 一原子膜及複原子膜吸着層の出来る場合

吸着に作用する力が短距離的のものとすれば第二層に於ける吸着原子の生命  $\tau$  は第一層に於けるそれと非常に違つて居るといふ事を認めねばならぬ。何となれば此の二つの場合に於て吸着原子は全く違つた性質の原子と接觸して居るからである。一般に第二層に於ける原子に作用する力が第一層に於ける原子に作用する力よりも小であるとは限らない。故に吾々は只彼等が一般に非常に違つて居ると言ふ事しか言へない。然らば吾々は次の二つの場合を考へる必要がある。

最初に第二層に於ける原子が第一層の原子に作用する力よりも弱い力で保たれて居る場合を考へよう。然らば第二層に於ける原子の平均生命  $\tau_2$  は一般に第一層の生命  $\tau_1$  に比較して非常

に小さいのである。何となれば吸着原子を保つ力は  $w$  に比例するものなるが故に之が少しだけ小なりとしても (5) 式により  $\nu$  及  $\tau$  は非常に小さくたつて来るからである。此の場合には  $\tau/\tau_1$  が非常に小さい爲に吾々は (7) 式によつて  $\sigma_2/\sigma_1$  は同等に小さいと云ふ事が出来る。換言すれば此の場合には第二層に於ける吸着量は測定し得られない程非常に小となるのである。

次に第二の場合即ち第二層に於ける原子を保つ力が第一層のそれよりも大なる場合を考へて行かう。此の種の實驗の一例は  $-50^\circ\text{C}$  に冷却されたる硝子表面に衝突する水銀或は Cd の原子の場合である。<sup>16)</sup> 是等の原子は硝子に對するよりも相互により大なる親和力を有するのである。故に第二層に於ては Cd 原子同志が相接觸して居るが故に其の蒸發速度は第一層に於ける單原子のそれよりも更に遅くなるのである。斯る場合に第一層としてかなりの原子數を吸着させる爲には硝子の溫度を飽和蒸氣壓に相當するそれよりも遙か以下に降下させねばならぬ。然る後、壓力を十分に上げるならば第一層に於ける是等の原子は群を作り始め、それは第二層により容易に覆はれる様になる。何となれば第二層は比較的安定であるからである。斯くて第三、第四、第……層が第一層の完結される前に既にこの核の上に生成し始め、小さい離れ安い結晶の生成へと進むのである。固體表面に於ける此の種の凝結は決して異狀的なものではないのであつて吸着された原子間の力が是等原子とその下層表面との間の力よりも大きい場合に起る凝結の典型的なる場合である。然しながら是等の場合は吸着の典型的なる場合ではない。それは吸着された分子の一樣なる層の生成の爲には、吸着分子間の力は下層表面に依つて呈せられるそれよりも小である事が必要であるからである。斯くて吸着層の厚さは單分子より厚くは有り得ない様になるのである。

#### [IV] 金屬表面上の吸着膜(Th 被覆 W 纖維)

##### (1) Th 被覆 W 纖維の發見の経路

金屬表面に一原子膜が存在すると其の電氣的性質を著しく變へるのであるが此の効果は  $W$  に對する Th の膜によりて説明されるのである。<sup>17)</sup> 此の効果は 1913 年最高度眞空に於ける金屬よりの電子放出の可能性を研究して居た時に發見したのである。之に就いては余の講義 [I] に於て既に述べた。余は彼處に於て當時一般の意見は眞空度が高くなると電子放出は非常に小さくなり、完全眞空の時には其は消滅するであろうと云ふ事にあつたと述べた。然るに此の現象の研究に於て他の研究者等が経験した困難は空間電荷の影響を無視した事から起つたと云ふことを余は見付けたのである。故に残留瓦斯が何等影響を呈しない様な眞空に於て  $W$  からの電子放出を測定せんとした。此の目的の爲に余は純粹なりと考へられる二本の  $W$  纖維を硝子管球に挿入し同時に硝子の内面上に於て二本の白金線が平に横はる様に管球の面を通して之を封入した。斯くして  $W$  を此の二本の  $W$  纖維の一つから高度眞空に於て蒸發さす事により管球の内壁に金屬沈澱を生成せしめ二本の白金線の間に通導度を與へる様にした。此の沈澱を纖維の他の一本からの電子放出を測定する時の陽極として用ひた。余が此の種の陽極を選ぶ様になつたのは第一に瓦斯を含まないからであつて第二には纖維から斯かる高温に於て  $W$  を蒸發さすと、残留瓦斯の Clean-up を生じ當時知られて居たどの方法によりて得られるよりも更に大なる高度眞空が得られたからであつた。管球を排氣する間に硝子の軟化溫度に加熱して出来るだけよく排氣するのである。眞空を尙完全にする爲め且つ硝子壁からの瓦斯發生を防ぐ爲に全管球は測定間に於て液體空氣中に沈めて置いたのであつた。

斯かる操作によつて豫備實驗(眞空操作に上記の如き注意を拂はなかつた)に必要であつた温

## 40 (紹介)

## (李) 界 面 化 學

度よりも尚ほ低い温度に於て W 繊維からの電子放出を観察する事が可能であつた。故に之れは高度真空に於て電子放出が小となる代りに更に大となると云ふ事を示す様に見えたのであるが此の結果は不定であつた。

此の研究に於て尚ほ數個の管球が作られ試験されたのであるが最後に得たる一個の管球は其の作用が外のものよりは非常に異つて居る事が解つた。即ちそれは高度真空操作を改良する事によつて電子放出が増加しないのであつた。故に此の相違を W の他の相違せる試料を使用した爲に起つたのではないかと考へたのである。次いで最初の管球 (格別に高度真空を作りしもの) に使用したる W 繊維を調べたる所夫れは不注意にて Th 被覆 W 繊維 (即ち Coolidge 法により作られたものであつて此の場合 0.5% の  $\text{ThO}_2$  を加へる事により Off-setting を防いだ) が使用された事を發見した。尚ほ詳細なる研究により異狀なる高度放出が繊維に於ける Th の存在に因る事及び此の研究に於て高度真空の必要なる事の理由は單に Th の酸化を防ぐのにある事も判つたのである。

次に管球壁上の W 蒸發沈澱の代りに陽極として他の繊維を用ひ Th 被覆繊維で作られた管球を室温に保つて實驗した。此の場合に電子放出は純 W 繊維のそれよりも大きいと云ふ何等の證據も無かつたのである。故に高度真空を作る最善の方法により又、Th 被覆繊維の熱處理 (それは偶然に見つけたのであるが) によりてのみ Th 被覆繊維の 1500°K に於ける電子放出の値を同温度に於ける純 W 繊維のそれよりも 100,000 倍も大にする事が出来るのである。放電に於ける電子源としての Th 被覆繊維の發展の歴史を探究する事は此れ位に止めよう。次に余は Th によつて生じた此の効果が如何なる理由によつて招來されたかを説明せんとするものである。

## (2) Th 被覆 W 繊維の製法 (Th 一原子吸着膜の生成)

W 繊維の表面上に Th の一原子膜を得る最上の方法<sup>18)</sup>は、管球をよく排氣した後 2000° から始めて最後に 3000° に 30 秒間熱するに至る迄、數段に温度を上げながら繊維を熱する事である。斯くの如く徐々に熱することにより繊維は非常に小さい結晶組織を得る様になるのである。3000° に於て最後に熱する時は Th の酸化物の一部分は金屬 Th に還元せられそれは固溶體に於て繊維に分布されるのである。

上述の如く 3000° の如き高温に於ては Th 酸化物は Th 原子と酸素原子に解離する傾向を有するのである。然しながら此の酸素原子は Th 原子よりも早く繊維を通つて擴散して出るが故に繊維の表面の近所では酸素原子の濃度は非常に小となり、金屬 Th の濃度が非常に大となつて來るのである。然しながら極少量の酸素或は水蒸氣が管球から出されたならば例へそれが W 繊維を十分に酸化し得ないとしても此の現象を妨げるに充分であつて、Th 被覆繊維の電子放出に於ける特性的増加は表はれないのである。上述の方法 (詳細は講義<sup>[1]</sup>参照) により繊維表面の直下に於て金屬 Th の供給源が貯藏せられるのである。然しながら高温では此の Th は繊維表面の内部から擴散によりて表面に到達するや否や蒸發するのである。故に 2400° (電子源として純 W 繊維を用ふる場合に普通熱する温度である) に於ては被覆 Th 繊維の電子放出は純 W 繊維のそれよりも最早大でない様になるのである。

故に Th 被覆陰極の生成に於て重要な段階は吾々が活性化温度と呼ぶ低温度で長く繊維を加熱することである。その活性化温度に於ては Th はかなりの速度を以つて表面に擴散する事が出来るが然し蒸發速度よりは尚ほ速いのである。故に繊維を 2100° の活性化温度に保つならば Th は表面に於て一原子膜として得られる。然しながら此の温度に於て上述の Th 被覆 W 纖

條を永く保つのはいけない。何となれば此の温度 ( $2100^{\circ}$ ) に於ける蒸發速度は甚だ遅いとは云へ  $3000^{\circ}$  に於て作られたる金屬 Th の貯藏源が數時間の中に無くなつて終ふには十分であるからである。

故に纖維を使用するに際して  $1900^{\circ}$  の操作温度に保つ事は最上の方法である事が分つた。此の温度では Th の貯藏源は數千時間に於て無くなるのである。かゝる條件に於ては單位面積に對し 0.5 amp. 以上の電子が得られるのであつて其れは  $2500^{\circ}\text{K}$  の W から得らるべき程のものである。故にある一定量の電子放出を得るに Th 被覆纖維を熱するに必要なエネルギーは純 W に必要なエネルギーの  $\frac{1}{3}$  より小である。

數百萬個のラヂオ管が此の Th 被覆 W 陰極で作られた。併し近年に於ては受信管の目的には BaO を使用する酸化物被覆陰極が専ら使用せられる様になり全く Th 被覆陰極を驅逐してしまつたのである。何となれば其等は Th 被覆陰極より尙大きい効率を有するからである。然し乍ら工業的目的或は放送局用としては此の Th 被覆纖維が尙ほ廣く用ひられて居るのである。それは此の管球に用ふる高電壓の爲に残留瓦斯から生ずる陽イオンの陰極衝突により害を受ける効果が非常に少ないからである。故に Th 被覆 W 纖維は金屬表面に一原子膜を巧に作る事を利用したる最初の工業的應用と言ふて宜しい。

Th 被覆 W 纖維の性質に就いてなされたる多くの研究により Th 原子の W を通る擴散現象に就いて十分の智識を得る事が出來た。又電子放出に對する吸着原子の影響及温度と吸着原子濃度  $\sigma$  の函數としての吸着原子の蒸發速度等に就いても十分の智識を得る事が出来るのである。此の種の現象に關する詳細なる智識は W に吸着されたる Cs 原子の研究によりても得られたが之は後述しようと思ふ。

## 文 獻

- 1) Langmuir, I., Chem. Rev., 13, 147 (1933); Angew. Chem., 46, 719 (1933).
- 2) Dewar, J. & Tait, P. G., Proc. Roy. Soc., Edin., 8, 628 (1875).
- 3) J. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917).
- 4) Gibbs, W., Trans. Connecticut Academy, 3, 439 (1878).
- 5) Langmuir, I., Fundamental Industrial Research なる題目にして東京、大阪、廣島、福岡等各地に於て講演せられたものである。
- 6) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 34, 1310 (1912); 34, 860 (1912); Langmuir, I., & Mackay, G. M. J., ibid, 36, 1708 (1914); 37, 417 (1915); Langmuir, I., ibid. 37, 417 (1915); 38, 1145 (1916); Gen. Elec. Rev., 29, 153 (1926).
- 7) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 35, 105 (1913).
- 8) Langmuir, I., & Villars D. S., J. Am. Chem. Soc., 53, 495 (1931).
- 9) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 38, 2271 (1916); Trans. Am. Electrochem. Soc., 29, 262 (1916); Trans. Farad. Soc., 17, 608 (1921).
- 10) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918); 11) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 51, 2847 (1929).
- 12) Langmuir, I., Proc. Nat. Acad. Sci., 3, 141 (1917); Chem. Rev., 6, 451 (1929).
- 13) Langmuir, I., Phys. Rev., 8, 149 (1916); Proc. Nat. Acad. Sci., 3, 141 (1917).
- 14) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 54, 2798 (1932).
- 15) 13) 参照
- 16) Langmuir, I., Proc. Nat. Acad. Sci., 3, 141 (1917).
- 17) Langmuir, I., Phys. Rev., 22, 357 (1923).
- 18) 17) 参照