

表面電離現象

後 藤 廉 平

I 緒 論	放出される正イオン
II 氣體電離の形式	VI W 表面に於ける Cs の性狀
III 氣體吸着に依て影響される金屬の電氣的性狀	VII Saha-Langmuir の表面熱電離理論
IV 真空中で加熱された金屬から放出される正イオン	VIII ϕ 及び I と電離度との關係
V 酸素中で加熱された白金線より	IX 酸素及水素の表面電離の可能性
	X 結 論

[I] 緒 論

固体表面に氣體が吸着されると云ふ事は從來なされ來つた夥しい研究結果の一致して示す處であつて、最早疑問の餘地がないが、その吸着分子が果して如何なる状態にあるかと云ふ事に就ては、今尚、甚明瞭であるとは云へない。多くの接觸々媒反應がこの吸着過程を前提とすると云ふ事から考へて、吸着分子が何等かの變形を受けて、反應を起し易い状態に在ると云ふ事は容易に推定される處であるが、如何なる力がこの變形を起させ、而して如何なる變形を起したかと云ふ疑問に對しては一般的直接的且つ實證的な解答は今尚與へられて居ないのである。この問題に就ては、本誌前號に於て李氏が各方面に互つて詳細な紹介をされて居る。¹⁾斯くの如く各種の方面の研究からそれらの問題に對して考察され、夫々部分的乍ら相當の妥當性を示して居るが、その中の一つとして、“吸着分子(或は原子)は固体表面或は内部に於て、イオン化された状態に在る”と云ふ考へ方がある。

そのみならず接觸々媒反應の機構をこのイオン化に歸して了はんとする人さへある。例へば O. Schmidt²⁾ の如き人は水素添加反應に於て、水素は金屬觸媒内で H^+ の形をとりその相手の反應分子も之に對應するイオンとなつて金屬内に擴散して反應すると云ふ風に考へて居る。

その外 Nyrop³⁾ は金屬の電子論から表面電子なるものを想像し、之に依て表面に近付く氣體分子が電離され、このイオンが吸着を起し、茲に表面反應の可能性を生ずると考へて居る。

これらの考へ方を演繹すれば“凡ての化學反應はイオン反應である”と云ふ事になるが果して如何であらうか。少く共、今の處、之を斷定し得る時機には立つて居ないと思はれる。

抑、然らば固体表面に於て氣體分子や原子が電離されると云ふ事が何の程度迄直接的或は間接的に且つ實驗的に確められて居るのであらうか。又、それに對して、理論的根據は如何。此に就て少しく、從來なされ來つた研究の一面を綜合して考へて見度いと思ふ。

その前に順序として、氣體が電離される一般の形成に就て少しく述べる。

[II] 氣體電離の形式

一般に、氣體分子或は原子が或臨界エネルギーを受けるとイオン化が起る。このエネルギーを電離エネルギーと呼ぶのであるが、このエネルギーの與へ方に次の如き色々の形式が知られて居る。⁴⁾

〔a〕 電子の衝撃に依るイオン化

或程度以上の速度を與へられた電子の衝突を受けて起る電離であつて、この速度を與へるのに用ひられた最低電位差を V_i 、電子の速度を v とすれば、次の関係がある。

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V_i$$

茲に m 及び e は電子の質量及電荷を示して居る。この V_i を最低電離電壓と呼ぶ。これ以上のエネルギーが與へられる時も勿論電離は起り、時には第二、第三の電子を放出して、高度の電離を起すに至るのである。

又、衝突した電子のエネルギーが電離エネルギーに達しない場合には、電離は起きないが、その氣體分子を或程度の勵起状態に引上げると云ふ場合も知られて居る。種々の速度の電子衝撃を受けた H_2 が示す各過程を示すと第一表の通りである。

第 一 表

電子衝撃を受けた H_2 の示すイオン化過程

電子速度 Volt.	H_2 の勵起状態	次に起る可き 轉移過程	豫測され且つ觀察される效果
11.0	$1^3\Sigma$	解 離	高速度 H 原子、消失(壁面吸着)
11.5	$2^3\Sigma$	$\rightarrow 1^1\Sigma$	紫外輻射
11.8	$2^3\Sigma$	$\rightarrow 1^3\Sigma$	連結スペクトル
12.6	$2^1\Pi$	$1^1\Sigma$	紫外輻射
15.6	H_2^+	な し	解離を伴はぬイオン化
18.0	H_2^+	$H^+ + H$	解離を伴ふイオン化
28.0	H_2^+ (不安定)	$H^+ + H + K.E.$	高速度 H^+
46.0	H_2^{++} (不安定)	$H^+ + H_+ + K.E.$	高速度 H^+

次に主なる一原子分子の第一次及び第二次電離電壓としては第二表の如き値が與へられて居る。

第 二 表

一原子分子の電離電壓

一 次			一 次 二 次			一 次 二 次		
He	24.47	Li	5.37	75.28	Cu	7.69	20.2	
Ne	21.47	Na	5.12	47.5	Ag	7.54	17.1	
A	15.68	K	4.32	31.7	Au	9.19	—	
Kr	13.94	Rb	4.16	27.3	Hg	10.39	18.67	
Xe	12.08	Cs	3.88	23.4	Pt	8.9	—	
Nt	10.69							

多原子分子の第一次電離過程を示すと次の如くなる。

第 三 表¹⁾

多原子分子の電離過程

		電離電壓	電 離 過 程			電離電壓	電 離 過 程
H_2	H_2^+	15.9	$H_2 \rightarrow H_+$	N_2	N_2^+	16.5	$N_2 \rightarrow N_2^+$
	H_+	18.0	$H_2 \rightarrow H^+ + H$		1		
	H^+ (高速)	26.0	$H_2 \rightarrow H^+ + H + K.E.$	O_2	O_2	13 ?	$O_2 \rightarrow O_2^+$
	H_+ (高速)	46.	$H_2 \rightarrow H^+ + H_+ + K.E.$		O_+		
						20.5	$O_2 \rightarrow O_+ + O$

CO	CO ⁺	14.1	CO→CO ⁺		O ⁺	19.6	CO ₂ →CO+O ⁺
	C ⁺	23.	CO→C ⁺ +O		CO ⁺	20.4	CO ₂ →CO ⁺ +O
	O ⁺	24.	CO→C+O ⁺		C ⁺	23.3	CO ₂ →C ⁺ +O+O
NO	NO ⁺	9.3	NO→NO ⁺	H ₂ O	H ₂ O ⁺	13.0	H ₂ O→H ₂ ⁺
	O ⁺	21.	NO→N+O ⁺		OH ⁺	17.3	H ₂ O→OH+H
	N ⁺	22.	NO→N ⁺ +O		H ⁺	19.2	H ₂ O→OH+H ⁺
HCl	HCl ⁺	13.8	HCl→HCl ⁺		H ⁻	6.6	—
I ₂	I ₂ ⁺	9.5	I ₂ →I ₂ ⁺		OH ⁻	—	—
	I ⁺	9.5	I ₂ →I ⁺ +I	NH ₃	NH ₃ ⁺	11.2	NH ₃ →NH ₂ ⁺
	I ⁻		I ₂ →I ⁻ +HI		NH ₂ ⁺	12.0	NH ₃ →NH ₂ ⁺ +H
CO ₂	CO ₂ ⁺	14.4	CO ₂ →CO ₂ ⁺		NH	11.2	(二次的?)

〔b〕 光に依るイオン化 (Photo-ionization)

氣體分子が振動数 ν なる光を吸収する時、

$$eV_1 \leq h\nu$$

なる條件が充たされた場合には電離が起る。これはその氣體の吸収スペクトルを観ると、明瞭な吸収線が短波長の方に向つて次第に收斂した後に連続吸収帯が現れる事に依て示される。但しこれは一般に遙に波長の短い方に起る爲にアルカリ金屬蒸氣を除いては、觀察が困難となる。又その程度の短波長の光を投射すると容器壁等からの光電子が混じて来る恐れがある。爲に實驗上の不精確さを増す。

$$\text{Cs に於ては } \nu_i = 3184 \text{ \AA} \quad V_1 = 3.88 \text{ Volts}$$

と云ふ結果が得られて居る。

〔c〕 累積電離 (Cumulative Ionization)

光を吸収したり、電子衝擊を受けても、そのエネルギーが電離化エネルギーに足らぬ時には、單に勵起されるに留ると云ふ場合もあり得る。この勵起分子は放置すれば又過剰のエネルギーを放出して又元の状態に戻るのであるが、まだ元に戻る中に第二回目のエネルギー補給が行はれると、之に依て始めて電離が起る事もあり得るわけである。普通の勵起分子の生命は 10^{-8} 秒程度とされて居るが、勵起状態に依ては“Selection principle”に依て、直ちに元の状態に復し難い場合即ち準安定状態なるものがあり得る事が知られて居る。この状態にある Ne の勵起原子の生命は 0.1 秒にも及ぶと云はれて居る。斯る生命の長い準安定勵起原子に在つては一層累積的電離の可能性が多いわけである。従て、累積的電子衝擊や、光吸収の外に光の吸収と電子の衝擊とを受けて起る二段イオン化現象もあり得るものと考へられる。

〔d〕 正イオン衝擊に依るイオン化

これは α 粒子に依るイオン化として古くから知られて居る現象であるが、或イオンが確實にイオン化を起し得る爲には、イオン化を起し得る電子と同じ程度の速度をイオンが得ねばならぬと云はれて居る。換言すれば、イオンが數萬ボルトの下に加速される必要があると云ふ事になる。低速度のイオンの場合にはイオン化の能率が急に低下し、且つ他の二次的な効果と區別し難くなる。

〔e〕 第二種の衝突に依るイオン化

今 A, B 二種の原子があつて、若し、その A の勵起電壓或は電離電壓が B の電離電壓より高いと云ふ場合には、A の勵起原子或はイオンに衝突した原子は A からイオン化エネルギー

を受けて電離する事が可能である。例へば



但し、He と Ne の電離電圧は夫々 24.6 V 及び 21.5 V である。

〔f〕 熱 電 離

高温度に於て氣體が電離されると云ふ事は古くから知られて居る處であつて、焰の電導性や電場に於ける偏り等は明かに帶電物質の存在を示して居る。

1920年 Saha が恒星のスペクトルの研究に於て、高温に於ける氣體の電離と云ふ事を問題にしたのが、氣體の熱電離の理論的研究としての最初のものでされて居る。即ち Saha はこの熱電離を一種の熱解離として取扱ひ、電子やイオンを單一原子の氣體と見做し、それに理想氣體の法則が適用出来るものと假定してこの場合の解離(電離)恒数を温度の函数として求めたのである。

この理論の實驗的證明はその後 Lewis⁹⁾等の暗示を受けて H. C. Urey が Cs に就て實驗し大體上の理論に近い結果が得られたと云はれて居るがその研究の詳細は不明である。

その後 Langmuir-Kingdon⁷⁾等は W の熱電離條上での Cs 蒸氣が殆ど皆正イオンになる事を發見するに及んで、上の Saha の理論を修正して用ひて極めて満足すべき結果を得た。この場合にも氣體の電離現象を熱解離と同様に見做す事から出發して居るのであるがその上 W 線の表面の特性と密接な關係が結ばれたと云ふ意味に於て表面電離現象に對して一つの理論的根據が與へられたものと思はれる。Saha 及び Langmuir の理論に就ては後に述べる。

〔III〕 氣體吸着に依て影響される金屬の電氣的性狀

〔1〕 金屬の荷電狀態

Finch-Stimson¹⁾等の研究に依れば、氣體の中で金屬を加熱するとその荷電狀態に變化を來す。例へば、Au は O_2 の中で 300°C 以上に熱すると正に帶電し、 H_2 中では負に帶電する。(第一圖) その他 Pt, Ag, Ni 等を用ひても 夫々特有の荷電狀態の變化を示す、これは又 Rideal²⁾等に依ても認められて居る處である。この現象は明に加熱された金屬に氣體が觸れて何等かの電氣的變化を受けた事を意味するものである。但し、真空中で金屬を加熱する時にも負に帶電した事から見ると、金屬自身が蒸發する時にも帶電狀態で飛出すのではないかと思はれる。

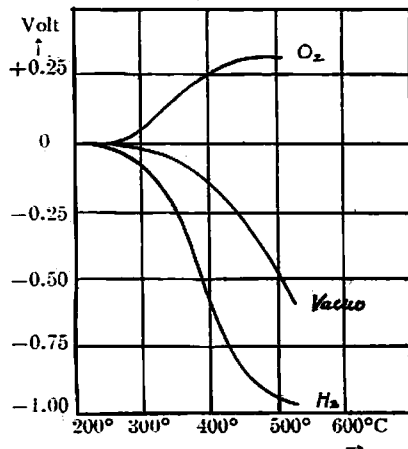
實際 Smith¹⁰⁾の研究に依て、強熱された W や Mo から、 W^+ や Mo^+ が放出される事が質量スペクトルに依て確認されて居る。

〔2〕 金屬線の抵抗

金屬線が氣體を吸収したり排氣したりする際に、その電氣抵抗が變化する事が知られて居るが、Pd や Pt に H_2 が吸収されると抵抗が増すと考へられて居る。

Coehn¹¹⁾等の研究に依るとこの H_2 を含んだ線の兩端に電壓を與へた後各部分の抵抗を測る事に依て陰極の方に向つて次第に抵抗が増加する事が發見された。この實驗的事實は水素が Pd 中で H^+

第 一 圖



の形をとつて居る事を意味するものであると解釋されたのである。

この事實は O. Schmidt¹⁾ 等が觸媒表面或は内部に於て、水素がイオン状態に在ると考へる有力な根拠となるものである。

[3] 熱電子及光電子放出能¹²⁾

一般に電氣的陰性の氣體例へば酸素やハロゲンの如き氣體は電子放出を妨げ、比較的電氣的陽性の物質 H₂ 及びアルカリの蒸氣は之を助成する傾向がある。(これは觸媒に對する毒作用及び促進作用に於て少くとも外見上の類似性がある事は注意すべき事である。)

斯る事實から、Becker は酸素やハロゲンは金屬表面に於て、陰イオン層を形成し、水素やアルカリは陽イオン層を形成し、この電氣的吸着層が、グリッドの作用をなして、或は電子放出を妨げ或は促進作用をするのであると考へたのである。これが所謂 "Adion grid theory"¹³⁾ と呼ばれるものである。

但しアルカリ金屬を用ひる光電面の活性化に水素が用ひられる場合には寧ろ K^+H^- の如きイオン結合が豫想され、實際陰極線廻析法に依ても KH と K との混在が確められて居るのであるが、この場合にも表面層では寧ろ K^+ を外にした電氣的二重層 KHK の如きものが形成されたと同様の結果になつて居ると考へるとこの場合にも上の理論は成立するわけである。

Bosworth¹⁴⁾ の最近の研究に依れば、W 表面に水素と K の吸着層を交互に重ねて行く時の光電感度の限界波長は次の如き結果を示して居る。

W-K	7140 Å=1.72 eV
W-K-H	5700 Å=2.16 "
W-K-H-K	8300 Å=1.49 "
W-H-K	9200 Å=1.34 "

即ちこの場合には H を外にした吸着層は却て光電感度を低下して居るがその上に K の層をつけると遂に感度が増して居る。

これらの事實は、Adion grid theory から見れば水素が H^- の形で吸着して居る事を豫想させる。これは又、 $W-O-Cs$ 或は $Ag-O-Cs-O-Cs$ 等の示す優秀なる光電感度に比較して極めて興味ある問題である。

[4] プロトン源としての Pd 及び Li

原子物理學で屢々用ひられるプロトン源としては次の三つの方法が用ひられて居る。

[a] ガス放電管法

これは低壓水素中で放電を起させ、生ずる H^+ を高電壓をかけて加速して陰極の穴から抽出すと云ふ所謂 Canal ray 法であるが、水素原子の再結合が強く起つて中性原子の混入する率が多いと云はれて居る。

[b] Dempster の Li 熱陽極法

金屬 Li を陽極として、之に對して熱電子衝擊を行つて、Li 中より放出される H^+ を加速すると云ふ方法であるが、[a] [b] 兩法とも $H_2^+ > H^+$ になり易いのが缺點とされて居る。

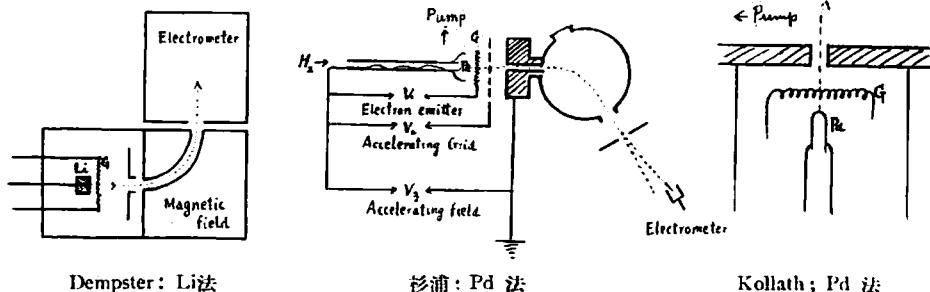
[c] 杉浦氏の Pd 熱陽極法¹⁵⁾

これは電子衝擊に依て加熱された Pd 薄膜管壁を通じて擴散して出る H イオンを用ふる方法であるが、この場合には $H^+ > H_2^+$ となると云ふ事である。而してこの特長は、Pd の水

素に対する特性に依るものと解されて居たが、最近 R. Kollath¹⁶⁾ は更にこの方法を吟味して、この水素の電離現象は Pd 表面で起るものではなくて、Pd から出た水素が氣相に於て、電子衝撃に依て電離されるのであると云ふ判定を下した。

Dempster, 杉浦及び Kollath 三氏の方法を模型的に圖示すると第二圖の様になる。

第 二 圖



何れの方法に於ても熱陰極 G から出る電子は Li や Pd の表面を加熱するだけでなく、氣相中の水素をイオン化する作用が伴ふ故に、これらの方法から直ちに Pd や Li 上で既に水素がイオンの状態になつて居るかどうかは斷言し難いと思はれる。寧ろ Pd 管の内部から之を加熱する様な方法をとれば H のイオン化が Pd の内部で起つたか氣相中で起つたかの判定に幾分好都合ではないかと思はれる。然るに Wolfke-Rolinski¹⁷⁾ の研究に依れば、陰極、電解法に依て水素を吸収させた Pd は水素の正イオンを急激に放出するが、直接電氣的に加熱された Pd 管を通じて擴散する水素中にはそのイオンを認める事が出来なかつた。これらの事實は Pd から H イオンが放出される可能性を暗示すると共にそれはその表面の處理に重要な關係がある事を示すものであると思はれる。

以上に述べた實驗的諸事實は何れも直接或は間接に、氣體が金屬に吸着或は吸収された時にイオン化された状態にあると考へる事に依てある程度説明されるのであるが、何故斯くのイオン化が起きねばならぬが、又どの程度にイオン化されて居るか云ふ問題には觸れて居ない。

又、表面イオン化と云ふ様な現象が若しありとすれば、或氣體中で適當に處理された固體面から正イオンの放出を見ると云ふ事が豫想されるが、これは、前節の最後の場合に多少その傾向が認められる。この外に尚、代表的な實驗例として古くは Richardson (1906)¹⁸⁾ 極最近に於ては Rymer (1936)¹⁹⁾ の“酸素中にて加熱された白金線よりの正イオン放出”及び Langmuir²⁰⁾ 等の“アルカリ蒸氣中に於ける W 線よりの正イオン放出”に關する研究(1925; 1934)を擧げる事が出来る。

今、それらの問題に就て述べる前に、この種の研究に於て必ず行はれる金屬面の眞空熱處理の際に認められる正イオン放出に就て次に少しく附加へる。

[IV] 眞空中で加熱される金屬から放出される正イオン²¹⁾

眞空中で金屬線を陽極として加熱すると、正イオンが放出されると云ふ現象は電子放出現象と相前後して發見され引きつづき多くの人々に依て研究されて來たのであるが比較的低温に於て(1000°C 以下)も認められる正イオン放出は金屬の種類を問はず殆ど皆一致して、K, Na の

アルカリ元素のイオンであつて特に K^+ が最も多いと云ふ事が、質量スペクトル分析法に依て確認された。Wahlin の研究に依れば 200 時間 10^{-8} mm の真空中で加熱された電解槽でさへも相當の K^+ イオン放出が認められたとの事である。

これら不純物として混入するアルカリに依る正イオン放出量は時間と共に指數函数的に減少するのが通則であつて、その速度は勿論温度が高い程速くなるのである。

これに關聯して興味を惹くのは Kunsman²⁰⁾ の研究である。即ち、彼は、Fe 中に K_2O と Al_2O_3 を混入せしめたものは上述の金屬に比し遙に大なる K^+ イオン放出能を有する事を發見したのである。試料は白金線上に Fe_2O_3 , K_2O , 及び Al_2O_3 の混合物を塗りつけ之を水素で還元したものをを用いたのであるが、 10^{-8} Amp/cm² にも達する多量の K イオン電流を得たのみならず、その放出は數週間後も尙認められたと云ふ事である。

Al_2O_3 は大體 K_2O と等量加へられるのであるが、この Al_2O_3 がある方が、 K^+ ion の放出が(初めは小さいが)長時間に亘つて安定である。この時アルミナと K_2O は重酸化物 $Al_2K_2O_4$ と云つたものを形成して居ると、Kunsman は考へて居る。

而して、この試料はアンモニア合成觸媒そのものに外ならない。觸媒の促進劑として入れられた K_2O が他面に斯くの如き著しき性質を有すると云ふ事は、促進劑の機構を考へる場合に一應注意す可き現象であらう。(尙これに就ては Brewer²¹⁾ 等の研究もある。)

〔V〕 酸素中で加熱された白金線より放出される正イオン^{13) 19)}

前述の如く多數の金屬は眞空管中で加熱されると正イオンを放出するのであるが、長時間に亘つて加熱されるに従つて、その放出量は次第に減少して終には計器に感じない程に至る。然るにこの時第二の操作に依てそのイオン放出を回復する事が認められた。即ち一旦イオン放出の認められぬに至つた Pt に於て、

- 1) 容器を軽く加熱する時。
- 2) その金屬線に並んで設置した第二の金屬を加熱する時。
- 3) その金屬に機械的な重を與へる時。
- 4) 低壓放電を行つた時。
- 5) 之に他の氣體例へば O_2 , H_2 , N_2 , He , CO 等を注入する時。

等に於て、夫々イオン放出の回復が認められたのである。

1) 2) の現象はこの回復が外から補給された事を意味するものと思はれ、3) は、表面を破壊して内部からの擴散を促進したものと解釋される。4) の場合、該金屬を陰極に近付けた時影響が著しく陰極に對して遮蔽された時には影響がない事、からこれは陰極壞散に依て陰極金屬から何物かを補給されたものと思はれるが、その金屬自身を陰極とした場合にも影響が著しく認められるのは陰極表面の破壊に依て新しい面が露出する爲であると考へられる。但し、1) 2), 3), 4) に依る回復は一時的であつて、直ちに減衰する。然るに最後に 5) の場合には、その回復が比較的弱いが定常性を帯びて居る上に、その注入氣體の壓力に重要な關係がある事は注意す可き事である。この 5) の場合に就て O_2 中で行つた Richardson の研究の結果を述べる、

試料として用ひられた白金線は徑 0.01 cm, 長約 5 cm, 之を眞空中で 2 週間に亘り、 $800^\circ C$ に加熱排氣して、 $720^\circ C$ に於て 9.6×10^{-12} amp のイオン放出を示すものを用ひ、之に對して O_2 を注入した時のイオン放出を観察したのである。その結果、

- 1) 低温($1000^\circ C$ 以下) 低壓($p: 1 \text{ mm}$ 以下)では放出電流は O_2 の $\sqrt{p}$ に比例する。

2) 高温 (1100°C 以上) では p に比例する.

3) 高圧 (200—800 mm) では p に無関係.

且つ、各場合に就て温度 T とイオン放出電流 I^+ は Richardson 型式:

$$I^+ = A T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}$$

に従ふ. 又 p を變へても之に應じて I は急には變らず除々に變化して一定値に達する. この事からこのイオン放出は熱電條と氣體との直接交渉に依るものではなく或表面平衡現象が伴ふ事が豫想される.

之に對して Richardson はこのイオン放出は Pt 表面に吸着する O-原子の數に比例するものと云ふ假定の下に上の現象を次の如くに理論づけたのである.

Pt の單位表面積の Pt 原子數を a とし、之に吸着した O 原子數を x とすれば、吸着されぬ Pt 部分は $a-x$ となる. 酸素の全壓 P 中原子に解離した分壓を p とすればこの O-原子の吸着速度は $p(a-x)$ に比例し、蒸發速度は x に比例すると考へられる. (但し、Pt 一原子に對して O 原子一個の割合で吸着が起り分子狀酸素は吸着せぬ事が假定されて居る). 即ち全體としては

$$\frac{dx}{dt} = A p (a-x) - Bx$$

平衡状態に於ては、

$$x = \frac{A p a}{A p + B} = \frac{a f(P)}{b + f(P)} \dots \dots \dots (1)$$

但し、 $\frac{B}{A} = b$; $p = f(P)$

従てこの吸着層からのイオン放出電流は

$$I^+ = x (A' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}) \dots \dots \dots (2)$$

の形で表はされる可きで、且つ一定温度では括弧内は恒數となる可きである. 茲に於て.

1) P が大となつて、 $f(P)$ が b に比して大となると、 x は $\frac{a}{b}$ に近付き従て I^+ は P に無関係になる. これは上の (3) の場合に相當する.

(2) 低温低壓に於て $f(P) = K P^{\frac{1}{2}}$ と考へると

$$I = \frac{a P^{\frac{1}{2}}}{b + P^{\frac{1}{2}}}$$

となるが、820°C に於て、行つた實驗は、

$P = 0.003 \text{ mm} \sim 760 \text{ mm}$ の範圍に亘つてよき一致を見た.

低壓で 1170°C 以上では上式は一致せず. 寧ろ

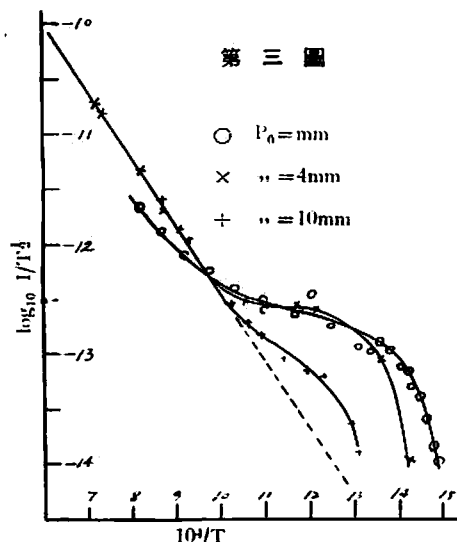
$$I = \frac{r P}{\delta + P}$$

に従つて表される結果を得た. これは $f(P) = K P$ を意味するのであるが高温低壓ではの O_2 熱解離が大になる爲であらうと解釋された.

要するに、氣相中で發生する O 原子が Pt 面に吸着して、この中或物がイオンの形で蒸發すると云ふ考への下に、上の現象を或程度迄説明し得ると云ふのである. 併し、分子狀酸素が

Pt に吸着しないと云ふ前提は尙吟味を要する處であらう。

最近 Rymer¹⁹⁾はこの實驗を殆ど上と同様の條件の下に繰返へしたが其結果を圖示すると第三圖の通りである。即ち



1) 正イオン放出は大體

$$I = A T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{W}{T}} \text{ に従ふ。}$$

2) O_2 の壓力 10mm の時と 3mm の時に於て、 $700^\circ C$ 以上に於ける正イオン放出直線は一致する。

3) 低温では上の直線関係からはづれる。

2) の結果は Richardson の結果と反對に、イオン放出が O_2 の壓力に無關係となるが、著者は之をその Pt が Richardson の用いた Pt に比し遙に活性度が大なる爲に、低壓に於て早くも Pt 表面が酸素に依て飽和される爲であると考へた。又 (3) の低温に於ける變化は、酸素の吸着が高温度に於ける活性化吸着から非活性化吸着への轉移に依ると解釋し、異なる吸着平衡に

至る迄の過渡的現象であると思へたのである。

尙その理論的考察に當つて、Saha-Langmuir の理論を引用して居るが、これは、表面イオン化現象を考へるのに重要な意味を有し、且つ實驗的根據である處の W 表面に於ける Cs の性質が極めて興味ある現象であると思はれるから次に少し詳しく述べる。

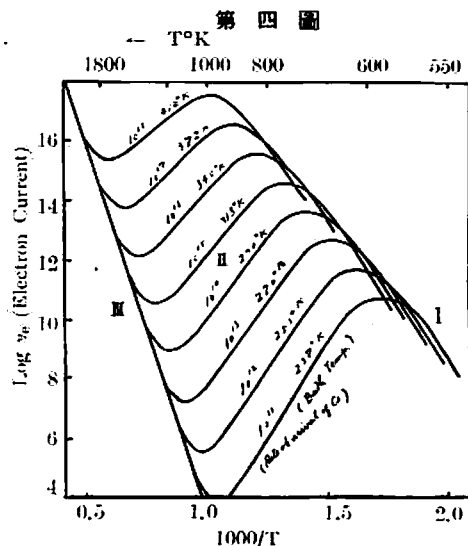
[VI] W 表面に於ける Cs の性狀

[A] W 表面に於ける Cs の吸着と ϕ の低下

W はその融點 $3370^\circ C$ 、電子放出の仕事函數 ϕ は 4.56 Volt、Cs に於ては融點 $26.4^\circ C$ 常溫に於て、 2.28×10^{-6} mm の蒸氣壓を示し、その氣體 Cs の電離電壓は、3.88 Volt である。Cs は普通 Cs Cl を金屬 Ca 細片と共に眞空中で加熱して還元されて發生する Cs の蒸氣を眞空蒸溜法に依て任意の場所に充填するのである。

1923年 Langmuir-Kingdon 等は、この Cs 蒸氣が W 線の表面に觸れると著しく、その電子放出能を高め ϕ を低下せしめる事を發見し、茲に Cs 吸着膜の研究が開始されたのである。

Cs が W 表面に吸着する事に依てその ϕ は 4.56 V から 0.69 V 迄も低下を示すのであるがこの一定の Cs 吸着膜が存在する間は W



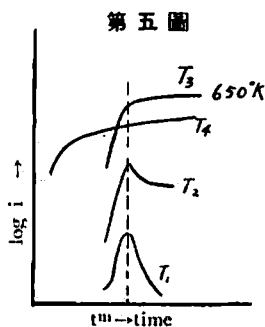
線の温度を増加するに従ひ Richardson の式

$$I = A T^2 e^{\frac{e\phi}{kT}}$$

に従て電子電流は増大するが、(第四図曲線 I) 或温度に至ると電子電流は減少を始める。(曲線 II) これは Cs が次第に脱離し始める爲である。斯くして、次第に I は減じて終には純 W 線の電子放出直線に合致するに至る。(曲線 III) 而して、この時示される、極大點の高さは Cs の蒸氣壓、を増大するに従つて高くなる。

斯くの如く W-Cs 面は純 W 面に比し遙に低温で遙に大なる電子放出能を有して居るのは實用上極めて貴重な性質であるが、この極大點以上に温度を上げる事が出来ないのは缺點である。然るに W 表面に一旦酸化膜をつくり、この上に Cs をつけたものは、酸素が Cs の結合剤となつて遙に高温度まで加熱する事が出来従て大電子電流を得る事が出来るのである。

以上は Cs の蒸氣壓—W線温度—電子電流間の關係であるが、次に純 W 表面に Cs が吸着して行く時の ϕ が時間的に如何に變化して行くかを圖に示すと、第五圖の如くなる。



先づ W 繊維を 1800° K 以上に加熱して吸着 Cs を全部蒸發させた後、この温度を急に 650° 以下に下げ、同時にこの繊維を陰極にすると、時間と共に電子放出は増大し極大點に達して又少し減少する傾向を示す。繊維の温度を上げると極大點の高さは多少上るが大體の傾向は同様である。Cs の壓力一定の下には、常にこの極大點に至る時間 t_{max} が一定となる。この Cs の壓力 P_{cs} を増せば t_{max} は減じ常に

$$P_{cs} \times t_{max} = C$$

となつたのである。要するにこの極大點が現れるのは、Cs 原子の一定數が繊維に衝突吸着した時に現れる現象である事が推定される。Becker¹³⁾ は

$$C = 3.7 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$$

と云ふ結果を得たがこの値は W 表面に Cs 原子の一原子層が出来た時の値に近似的に等しいので Becker はこの極大點は Cs の一原子吸着膜が生じた時に現れるものであると推定した。併しこれは Langmuir 等の研究に依て、W 表面の計算の誤差が指摘され、上の極大點は Cs の完全な一原子層に依るものではなく、全體の 65% が覆はれた時に相當するものであると結論された。

[B] W 表面に於ける Cs 原子のイオン化

次に 1200°K に加熱された、W 線上に於ては、Cs 蒸氣は少しも吸着が起り得ないと云ふ事が W の電子放出能からわかる。即ち 1200°K 以上では W は Cs 蒸氣中でも純 W の面を有し、之に突衡する Cs 原子は皆蒸發して下ふと云ふ事になるのであるが、この時 W 繊維を陽極とし、之に陰極を對せしめるとそこに、正イオン電流が流れる。而も、このイオン電流 i を單位電荷 e で除した値即ち正イオンの數は、Cs の蒸氣壓 P から計算された Cs 原子の W 表面に衝突する數 n に等しくなつたのである。即ち、1200°K 以上では W 面に衝突する Cs 原子は悉く正イオンになると云ふ事になる。即ち、

$$n = \frac{i}{e} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m \lambda^3} T}$$

要するに W 表面に Cs が吸着すると W の ϕ が著しく低下する事及び Cs 原子が W 表

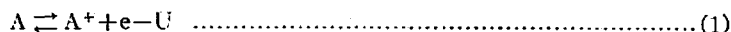
面でイオン化されると云ふ事が確められたわけである。

今一つ重要な事は、斯くの如き表面イオン化と熱表面の φ との関係である。即ち上述の現象は φ が Cs のイオン化電圧 I (3.88 Volt) より大である時に限るのであつて、Cs 吸着に依つて W の φ が 3.88 V 以下になると最早 Cs はイオン化されないのである。従て、 W -Th (φ 2.2 V) の表面でも Cs はイオンとならない。又 $(Cu(I=7.69 V))$ 蒸気は W 上でイオンにならないが、 W -O ($\varphi=9.2 V$) の上ではイオン化されるのである。この関係に就ては又後に述べる。

[VII] Saha-Langmuir の表面電離理論

上述の如く Cs (或はその他の氣體が) 高温度に於てイオン化されると云ふ事は確められたのであるがそれが果して如何なる機構に依て行はれたかと云ふ事に就ては何等直接の手掛りがない。そこでこの現象を氣體原子が熱に依てイオンと電子とに解離するものと考へ、斯るイオンや電子にも理想氣體の法則が適用され、且つそれら一原子分子として扱ひ得るものとして出發したのが Saha の氣體熱電離理論である。

即ち今 A なる分子がエネルギー U を得て A^+ なるイオンと e なる電子とに解離したとすれば次の平衡關係が考へられる。



この時の各分壓を夫々 P_A , P_{A^+} 及び P_e とすれば平衡恒數 K_p は次の如く與へられる。

$$K_p = \frac{P_{A^+} P_e}{P_A}$$

van Hoff の反應恒容式に依れば

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

然るに U は A の電離エネルギー P ($\text{cal}=23.03\text{eV}$) と變化の前後に於ける含有熱の差との和であるから

$$U = P + (C_p)_{A^+} T + (C_p)_e T - (C_p)_A T$$

但し、 $(C_p)_{A^+}$; $(C_p)_e$; $(C_p)_A$ はイオン、電子及び A 分子の定壓分子熱である。今 $(C_p)_{A^+} = (C_p)_A$ とし電子を一原子分子と見做し

$$(C_p)_e = (C_v)_e + R = \frac{5}{2} R$$

なる關係が適用出来るものと假定すれば(2)は積分されて次の如く書直される。

$$\log_{10} K_p = \frac{P}{4.57 T} + \frac{5}{2} \log T - \sum I$$

但し I は Nernst の化學恒數であつて、

$$\sum I = I_{A^+} + I_e - I_A$$

茲に於ても $I_{A^+} = I_A$ と假定すれば

$$\sum I = I_e = 1.6 + 1.5 \log m$$

m はこの場合電子を分子量 (5.46×10^{-4}) の單原子氣體と見做して計算すれば

$$\log K_p = -\frac{P}{4.57 T} + \frac{5}{2} \log T - 6.5 \quad \dots\dots\dots (3)$$

この關係から電離恒數 K_p と温度の關係が與へられるはわけである。

次に、 A の電離度を x とし、 A^+ , e , A の各分壓を夫々 P_{A^+} , P_e , P_A とし、全壓力を P とすれば

$$P_{A+} = P_e = \frac{x}{1+x} P; \quad P_A = \frac{1-x}{1+x} P$$

$$\therefore \frac{K_p}{P} = \frac{x}{1-x^2} \dots\dots\dots (4)$$

即ち (3) 及び (4) から或一定温度に於ける A の電離度が求められるわけである。

これが所謂 Saha の熱電離論であるが、この計算に依れば、1200°K 0.001 bar (7.6×10^{-7} mmHg) の Cs 原子の電離度は 0.00095 の程度になる筈である。然るに前述の如く事實は之に反し、この温度に於ては殆ど 100% に近い電離を示して居る。この大きな矛盾は何處から來たのであらうか。

Langmuir 等は、この理論の前提を検討して、A なる分子が電離平衡にある場合、 A^+ イオンと電子との濃度が等しくならねばならぬと云ふ必然的な理由は少しもない事を指摘した。即ち、斯うな熱電離が起る様な高温度に於ては必ずその容器壁或は熱表面から熱電子が放出され得るのであるから上述の電離平衡を考へる場合、寧ろこの熱電子濃度を以て、 P_e とす可きであると考へて、上の理論に修正を加へたのである。

今、 $K_p = K_e RT$; $R = 0.082$ lit/atm なる関係を用ひると (3) 或は次の如く書直される。

$$\log K_e = -\frac{P}{4.57T} + \frac{3}{2} \log T - 6.5 + 1.086$$

次に濃度單位を g mol/lit から atoms/cc に變換すると

$$K_n = \frac{n_e n_{A+}}{n_A} = K_e \times \frac{6.06 \times 10^{23}}{10^3}$$

(但し n_e, n_{A+}, n_A は夫々 1cc 中の電子、イオン、中性分子の數を表すものとする) なる關係から

$$\log K_n = -\frac{P}{4.57T} + \frac{3}{2} \log T + 15.385 \dots\dots\dots (5)$$

次に、金屬表面からの熱電子放出は單位表面積に就て Richardson-Dushman の式に依つて、

$$I = A T^2 e^{-\frac{W}{kT}} \dots\dots\dots (6)$$

而して、W に於ては $A = 60.2$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{deg}^{-2}$) $b = 52600$ (deg). この電子放出の行はれる金屬表面に於ける電子密度 n_e (1cc 中の電子數) は次の如く與へられる。

$$n_e = \left(\frac{2\pi m}{\varepsilon^2 kT} \right)^{-2} I = 4.0334 \times 10^{12} \frac{I}{T^2} \dots\dots\dots (7)$$

(これは先の關係)

$$\frac{I}{\varepsilon} = n = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

に於て、(n は p なる壓力の氣體分子が單位時間に單位表面積に衝突する分子數)。電子の場合にも理想氣體の法則の理論が適用されるものとすれば

$$p = \frac{n}{v} kT = n_e kT$$

$$\frac{I}{\varepsilon} = \frac{n_e kT}{\sqrt{2\pi m kT}} = n_e \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$$\therefore n_e = \left(\frac{2\pi m}{\varepsilon^2 kT} \right)^{-2} I$$

緒、今考ふ可き實驗條件、1200°K の W 表面に於ける電離平衡は $P_{Cs}=3.88$ eV $=23.03 \times 3.88$ cal. であるから (5) より、 $K_n=5340$; (6). (7) から

$$n_e=9.25$$

従て、

$$\frac{n_{A+}}{n_A}=577 \dots\dots\dots (8)$$

即ち 1200°K の W 表面に於て電離平衡にある Cs^+ イオンと Cs 原子との比は 577、換言すれば殆ど大部分が電離されると云ふ結果になり、實驗結果と一致する處である。

但し、これは W 上に Cs の吸着が起らず、従て W の ϕ が低下して電子放出が急激に増大する様な事がない場合の話である。従て W の温度が低下するに従て、 n_e が増大すれば (8) の値は急激に低下し、Cs の電離度は激減す可きであるがこれも實驗結果と全く一致する處である事が示されたのである。

又、同じ温度に於て W-Th 表面に於ては Cs の電離は殆ど認められないが、この場合に於ては

$$A=70; \quad b=31200; \quad n_e=6.0 \times 10^7$$

$$\text{従て} \quad \frac{n_{A+}}{n_A}=8.9 \times 10^{-5}$$

となつて、電離度の極めて小さくなる可きである事と一致する處である。

尚、實驗的に求められた、 n_e , n_{A+} , n_A から計算された K_n と (5) 式から計算される K_n とが可成りの一致を示す事からもこの理論の證明が行はれた。

要するに、理想的な條件を假定して推論された電離平衡の理論的歸結は Langmuir 等の觀察した範圍に於ては實驗的事實と矛盾しない事が示されたのである。

[VIII] ϕ と I との関係と電離度

前述の如く氣體分子が金屬表面でイオンとなるのは、その分子の電離エネルギー I が金屬表面の電子放出能即ち ϕ よりも小なる時に限ると云ふ實驗的事實が認められて居るが、これは如何なる意味を有するのであらうか。Becker^[3] は之に對して次の如き理論を與へて居る。

今、仕事函数 ϕ なる金屬表面に或氣體分子が吸着されて、一部所謂 Adion (Adsorbed ion) となり、他は中性分子 Adatom として吸着され、その数が夫々 N 及び N_a とすると、兩者の蒸發速度 E_p 及び E_a 夫々次の如く與へられる可きである。

$$\begin{aligned} E_p &= K N_p T^2 e^{-\frac{\phi}{RT}} \\ E_a &= K_a N_a T^2 e^{-\frac{\phi'}{RT}} \dots\dots\dots (B) \end{aligned}$$

但し、 ϕ' , ϕ'' は夫々 Adion, Adatom の蒸發熱に相當するエネルギーである。従て (A), (B) より、

$$\frac{E_p}{E_a} = \frac{N_p}{N_a} e^{-\frac{(\phi' - \phi'')}{RT}}$$

次に Boltzmann の理論から、

$$\frac{N_p}{N_a} = e^{-\frac{I'}{RT}} \dots\dots\dots (C)$$

但し、 I' は Adatom を Adion とする電離エネルギーとす、

$$\frac{N_D}{N_A} = e^{-(\varphi' - \varphi'' + I)/kT} \quad \dots\dots\dots (D)$$

然るに Adatom が蒸發して (φ'') 氣相中でイオン化され (I) 電子不足の金屬中に歸へつた ($-\varphi$) と云ふ状態と, Adatom が Adion になり (I') 蒸發して (φ') 氣相に出た場合とは結果に於て全く同一であるから

$$\begin{aligned} \varphi' + I - \varphi &= I' + \varphi'' \\ \therefore -(\varphi' - \varphi'' + I) &= \varphi - I \end{aligned}$$

従て、D式は次の如く書直される。

$$\frac{E_D}{E_A} = e^{(\varphi - I)/kT} \quad \dots\dots\dots (E)$$

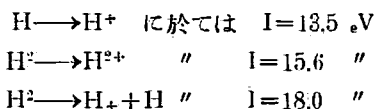
この關係から $\varphi \leq I$ に應じて、Adion と Adatom との蒸發速度の比は急激に變化すると云ふ事になる。之に依ても先の事實は定性的には説明されるのであるが、實際數量的に之を取扱ふ場合には、吸着状態に依て φ が變動する事を忘れてはならない。

[IX] 酸素及水素の表面電離の可能性

扨前述の表面熱電離の理論はアルカリ蒸氣に關する限りその後の實驗的事實とも相當の一致を示して來たのであるが、然らば、この理論は酸素や水素の如き比較的電離電壓の高い氣體に對して、如何なる意味を持つものであらうか。一方實驗的事實の方面から云へば、上述の如く間接的には表面電離の可能性が示されて居る様である。と云ふよりも寧ろ表面電離を考へる事に依て説明される事實が相當にあるのである。又 Richardson や Rymer の實驗は Pt 表面に於て酸素のイオン化を示して居る。(但し O イオンを確證したわけではない。真空中に於ける Pt 線からの放出にのみ、質量スペクトル分析が用ひられた。)

一方上述の表面熱電離の理論がこの場合にも當てはまるとすれば、その電離度は III 節中の (5) 式に依て、與へられねばならない。

今、1200°K の W 表面上に於ける水素の電離平衡恒數を求めて見ると、



等の値が知られて居るが今、その最低値をとつて、

$$I = 13.5 \text{ eV} \text{ をとるとすれば} \quad P = 13.5 \times 23.06 \text{ Kcal.}$$

$$\therefore \log K_n = -\frac{23060 \times 13.5}{4.57 \times 1200} + \frac{3}{2} \log 1200 + 15.385$$

$$K_n = \frac{n_e n_n}{n_a} = 10^{-3.5}$$

而して、 $n_e = 9.25$ の程度であるから

$$\frac{n_p}{n_a} \approx 10^{-3.5}$$

となり、この場合表面電離は殆ど可能性がないと云ふ結果になる。P がこれ以上になれば一層 K_n は小となるわけである。

又、Pt ($\varphi = 6.3 \text{ eV}$) 表面に於ける酸素の電離も ($I_{\text{ion}} = 13 \sim 16 \text{ eV}$) 上と大體同様にして、 K_n が極めて小さくなるから、この理論上からは電離の可能性が疑はれる。

又、VIII 節に述べた、 φ と I の関係からも、これらの場合には何れも $I > \varphi$ であるからアルカリに於て認められた原則が適用出来るとすれば、何れの場合にも表面電離の可能性は疑問となるのである。Schmidt 等もこの意味に於て表面電離やイオン放出を否定して、Coehn の実験から金属内部に於ける電離の可能性を主張して居るのである。

最近、Chao-Anderson-Yu²⁴⁾等は、Pt, Ni, Cu 等の表面に於て、100°C 以下の低温で H_2 の電離現象を認めたと云ふ事であるがこれは Richardson 等の研究と共に、その実験条件を充分検討する必要があると思はれる。

又、これらの事実にして真ならば、表面電離理論も更に再吟味されねばならないであらう。

[X] 結 論

要するに、表面電離現象の可能性は、實體的にも理論的にも、或範囲内に於て、認容されるものではあるが、之を一般の場合に擴張して確認される状態には未だ至つて居ないと思はれる。従て今直ちに之を以て接觸々媒理論の基礎に置く事は出来ない。又凡ての化学反応がイオン反応に歸せられない以上、觸媒反応が表面電離現象に歸せられなければならないと云ふ必然性はない。何れにしても尙今後の問題として重要な意味を含むものと思はれる。

(昭和 11 年 10 月)

文 献

- 1) 李, 本誌 10, 271-86 (昭和11年).
- 2) O. Schmidt, Chem. Rev., 12, 363-417 (1933).
Z. physik. Chem. [A], 176, 237-59 (1936).
本誌, 10, 250頁 (抄録)
- 3) J. E. Nyrop, A Treatise on the Catalytic Action of Surfaces (1934).
- 4) H. D. Smith, Rev. Modern Physics, 3, 347-91 (1931).
- 5) K. T. Compton-I. Langmuir, 同上, 2, 124 (1930).
- 6) Lewis-Randall, Thermo-dynamics, 460 (1923).
- 7) Langmuir-Kingdon, Proc. Roy. Soc. [A], 107, 61 (1925).
- 8) Finch-Stimson, Proc. Roy. Soc. [A], 116, 379 (1927). 124, 356 (1929), 144, 307, 320 (1934).
- 9) Whalley-Rideal, 同上, 140, 484 (1933).
- 10) L. P. Smith, Phys. Rev., 35, 381 (1930).
- 11) Coehn-Sprecht, Z. Physik, 62, 1 (1930). 71, 179 (1931).
- 12) 後藤, 本誌 9, (紹介) 341 (昭和10年).
- 13) J. A. Becker, Trans. Am. Elect. chem. Soc., 55, 153-75 (1929).
- 14) Bosworth, Trans. Farad. Soc., 32, 1369 (1936).
(本誌, 卷末抄録参照)
- 15) Y. Sugiura, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Japan, 16, 29-40 (1931).
- 16) R. Kollath, Z. Physik, 94, 397-407 (1935).
- 17) Walfke-Rolinski, Phys. Z., 30, 817 (1929).
- 18) O. W. Richardson, The Emission of Electricity from Hot Bodies, 179-233 (1916).
- 19) T. B. Rymer, Proc. Roy. Soc. [A], 153, 422-42 (1936).
- 20) T. B. Taylor-Langmuir, Phys. Rev., 44, 432 (1933) 及び (7).
- 21) A. L. Reimann, Thermionic Emission, 285-309 (1934).
- 22) C. H. Kunsman; J. Franklin Inst., 203, 635 (1927).
- 23) A. K. Brewer, J. Chem. Phys., 2, 116 (1934).
本誌 8, (抄録) 5 (昭和9年).
- 24) Chao-Anderson-Yu, J. Chinese Chem. Soc., 3, 103-14 (1935).