

固體表面に於ける吸着原子の移動

外 山 修

固體表面に吸着された原子(或は分子)が必ずしも一定點に固着されるものではなく、場合に依つては表面上を移動し得るものだらうと云ふ事は充分豫想し得る事である。例へば今極端な例として完全に一樣な吸着力を持つた固體表面へ氣體が吸着したとすれば、吸着氣體分子は表面に垂直の方向にこそ運動の自由を束縛されるが、表面に平行の方向の熱運動は何等拘束を受けないから、此の場合の吸着相は寧ろ二元的氣體と看做すべきである。實際に我々が取扱ふのは此の様な理想化された表面とは遙かに懸け離れた不均一な表面であるが、然し適當な條件の下では表面移動が尙可能であらうと豫想し得る。

吸着原子が此の様な移動性を持つと云ふ考へは既に屢々吸着の理論或は觸媒反應の理論に取入れられてゐる。例へば吸着相の状態式として van der Waals 式に似たものがよく用ひられるが、それらは孰れも吸着原子の二元運動を假定して導かれたものである¹⁾。又 Schwab 等は觸媒の活性は表面上に存在する種々の相境界線に起因するものと考え、反應物質の吸着原子(又は分子)が更に表面上を移動してその相境界線に吸着 (Adlineation) されて反應すると云ふ説を唱へた²⁾。

然らば實際に吸着原子の表面移動に關する實驗的資料としてはどう云ふものがどれだけあるか、又それらの資料からどう云ふ結論が引出されるか、是等の點に就き以下簡単に御紹介してみたい。

吸着原子の表面移動を示す實驗的事實

I. 固體の内部表面に於ける移動現象

種々の氣體或は蒸氣が固體内部へ吸収されたり、或は或る厚さの固體を通過したりする現象はよく知られてゐる。此の場合固體表面に一度吸着された氣體或は蒸氣が更に内部へ侵入するものと考えらるれば、之は確に吸着原子の移動性を示す現象である。之には併し二通りの種類があつて、擴散が結晶格子を通じて一樣に行はれる場合と、種々の細隙(結晶粒子界面の間隙、結晶の龜裂等)を通じて行はれる場合とがある。第一の場合は純粹な意味の擴散或は溶解であつて、第二の場合は寧ろ種々の内部表面に於ける吸着原子の移動として考へる事が出来る。我々が此處で問題とするのは此の後の場合である。

偖て最も完全な結晶に於てもその表面には多くの龜裂が存在する事は Smekal, Zwicky, Lennard-Jones 等に依つて明かである³⁾。従つて通常我々が取扱ふ固體の表面には無數の細隙が口をあけてゐるものと考えられる。一方に於て多くの結晶格子の大きさから考へて通常の溫度では格子擴散は先づ困難と考へられる場合が多い。従つて特殊の場合を除いては一般に低溫に於ては細隙擴散が大部分を占め、格子擴散は高溫に於て始めて現れるものと考えられる。併しながら一つの擴散現象を取上げてそれが果してどちらの種類に屬すものかと云ふ事を明確に斷定するのは決して容易ではない。

Wilkins は銅の酸化速度を測定して、低溫に於ては酸素が酸化膜の結晶粒子界面の細隙に沿つて擴散するが、高溫酸化の場合は結晶格子を擴散するものと考えた⁴⁾。Ward は銅に依る水素の吸収を研究したが、比較的低温であるから矢張り細隙擴散であるとした⁵⁾。又 Steacie 等

は金属に対する気体の溶解に就て多くの測定を行つてゐるが、その中には恐らく斯かる細隙擴散が含まれてゐると思はれる。

Bosworth⁶⁾, Frank⁷⁾ 等は金属の電子放出能に關聯して此の細隙擴散を詳細に論じてゐるが、之は後に譲る事とする。又 Brewer³⁰⁾ は K^+ を鍍に吸着せしめた場合及び Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 等をタングステンに吸着せしめた場合に孰れも光電子電流が時間と共に減衰する事を認め、その原因がアルカリ原子の内部への溶解にある事を確めてゐるが、之は恐らく細隙擴散であらう。此の方面の研究で興味があるのは所謂 "tholiated tungsten" の活性化機構である。タングステンにトリアを泥じて固溶體を造らせ、之を適當に熱處理するとトリアが分解して生じたトリウムが内部から表面へ擴散してタングステン上にトリウムの被膜を生じ、その電子放出能力を著しく高める。その場合トリウムはタングステンの結晶格子内を擴散するものと最初考へられてゐたが³¹⁾, Clausing⁹⁾ に依りタングステンの單結晶を以て表面を覆ふ時は活性化が行はれぬ事が見出され、トリウムはタングステンの結晶粒子の界面を擴散するものと考へられるに至つた¹⁰⁾

II. 固体の外部表面に於ける移動現象

内部表面に於ける移動は假に上述の如き細隙擴散と格子擴散との紛はしさを除き得たとしても單に擴散の機構としてその存在が推定せられるに過ぎない。之に反して外部表面に於ける移動現象は移動現象そのものを直接觀測し得る點に於て遙かに明瞭であり確實である。

1. 結晶の成長及消耗に關する實驗¹¹⁾; Volmer 及 Estermann¹²⁾ は水銀の蒸氣が凝結して結晶が成長する速度を詳細に觀測した處、方向に依つて結晶の成長速度に著しい差がある事を認めた。氣相から單位時間に供給される水銀原子の數はその壓及溫度に依つて計算出来るわけであるが、測定の結果或る方向に於ては實に此の計算値の1000倍の成長速度を示したのである。此の原因を種々吟味した結果、氣相から結晶面へ衝突した水銀原子が先づ結晶表面へ吸着され之が更に表面上を移動して一つの方向に成長する爲である事がわかつた。之に引續いて Volmer 及その他の人々は種々の物質に就いて同様な表面移動を觀察した。Volmer 及 Adhikari¹³⁾ は過冷却せるベンゾフェノンの液滴から結晶が成長する場合に吸着分子が結晶表面を移動して結晶の尖端に達し漸次針狀結晶を成長せしめる事を認めた。又反對にベンゾフェノンの結晶の或る一部に水銀を連續滴下して漸次結晶を洗ひ取つてゆくと、直接水銀には觸れない結晶尖端部が消耗されて來る事が認められた。更に水銀滴を直接結晶に滴下しなくても、硝子板上に縁を少し残してベンゾフェノンの結晶を造り、水銀滴はその硝子の端部にのみ觸れる様にして實驗を行つても矢張り結晶の重さが蒸發で失はれるよりも數倍早く減少した。是等はいづれも吸着原子の移動に依つてのみ説明し得る事柄である。Moll¹⁴⁾ は同様な實驗を無水フタル酸、クマリン、デフェニルメタン等の物質に就いて行ひ此等の物質の表面移動を立證した。

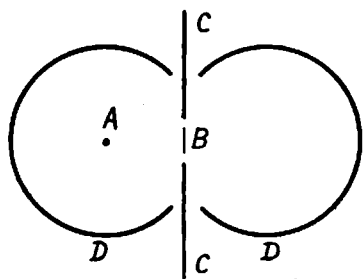
一方斯かる吸着原子の移動は原子線の實驗の方からも確められた。Estermann¹⁵⁾ は銀の蒸氣の原子線を石英板上に凝結させ平均して單分子層よりも薄い層を造り之を限外顯微鏡で調べた處、凝結膜は決して均一な構造を示さず、約1000個位の原子からなる結晶粒が散在してゐる事がわかつた。之は銀の吸着原子が石英板上を移動したとしなければ説明出来ない事實である。同様な結晶核の生成は其の後銀面に於ける水銀¹⁶⁾, 銅面に於けるカドミウム¹⁷⁾ 等に就ても認められた。

以上述べた實驗は孰れも吸着原子の移動性に對して確固たる根據を與へるものであるが、定量的な事に就ては此の方面からは餘り精確な資料は得られない。Volmer 及 Richter¹⁸⁾ は雲母

及ダイヤモンド表面に於けるベンゾフェノン分子の移動速度及その温度に依る影響等に就き観測を行つたが、その結果からは先づ是等の量の大きさに就いての概念が得られるに過ぎない。

一方金属の電子放出能と金属表面に於ける種々の物質の吸着との間には密接な関係がある事が明にされ、此の方面の研究が盛になるに伴ひ吸着原子の表面移動現象も電子放出と關聯して研究されるに至つた。殊に後述の如く移動現象に關する定量的な事柄は此の方法に依るのが現在最も精確と思はれる。依つて以下此の方面からの研究に就いて稍々詳細に述べる事にする。

2. 熱イオン現象に關する實驗; Becker 等はタングステンの表面に種々のアルカリ及アルカリ土金属等の吸着膜を造り、その表面からの熱電子電流を測定する事に依つて巧みに吸着原子



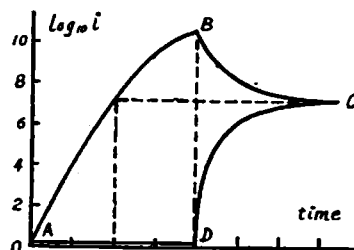
第一圖

A; 吸着原子の Source,
B; タングステン・リボン,
C; 障壁, D; 圓筒極

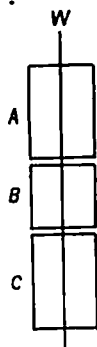
の移動を實證した¹⁹⁾。その装置の要領は第一圖の如きものであつて、今 A なる纖條を熱してその表面から所要の金属を蒸發せしめ、B なるタングステンリボンの片側に吸着せしめる。その面からの熱電子を外側の半圓形の極 D に受けて電流の強さを測定し、熱電子電流とタングステン上の吸着量との關係を求める事が出来る。此の關係を調べて置けば一定の標準温度に於て熱電子電流を測定する事に依り直ちにタングステン上の吸着量を知る事が出来る。處で熱電子電流を測定する標準温度に於ては熱電子電流が時間的に不變である事から吸着膜には何等の變化もない事が明かであるが、タングステンリボンを

更に高温度に保つと熱電子電流が漸次變化する事が認められた。その一例として第二圖はタングステンリボンの上にバリウムを吸着せしめた場合¹⁹⁾²⁰⁾

であつて、AB は一定速度で Ba を W リボンの表面に吸着せしめつゝその熱電子電流を標準温度で測定した曲線であり、AD はリボンの裏側に於ける同じ曲線である裏側へは Ba が供給されないから AD は圖の様に殆ど水平である。處が今 B 點に於て表側への Ba の供給を中止し、リボンの温度を 1000°K に上げて或る時間保つた後標準温度で熱電子電流を測り、此の操作を繰返すと



第二圖



第三圖

W; タングステン纖條
A, B, C; 圓筒極

リボンの表側及裏側に就いて夫々 BC 及 DC の曲線が得られた。(横軸は 10000°K に保つた時間である)。C 點に於てはリボンの表裏が同一の電子電流を與へるが、之は圖からも明かな如く丁度表側に於ける最初の吸着量 (B 點に相當す) の半分に當る値である。即ち以上の實驗から温度を 1000°K に上げる事に依り吸着せる Ba の原子が表側から裏側へ移動して両面共に均等な濃度になつた事がわかる。Becker 等は同様な方法で上記の Ba 以外に Cs²⁰⁾, Th²¹⁾, O¹⁹⁾, Pt²²⁾ 等が W の表面に於て移動する事を確めた。

一方 Langmuir は Becker の方法とは稍々異なる方法でタングステン上のセシウムに就き同様な移動を調べた²³⁾。装置の概要は第三圖の如きものであつて、先づ容器の硝子壁の温度に依り調節せられる Cs の蒸氣壓と W の纖條の温度とを適當に加減して W 上に任意量の Cs を

吸着せしめる。Cs がどれだけ吸着されたかと云ふ事は W の繊維を急に灼熱すると Cs は全部 Cs^+ となつて蒸發するから陰極に流れる電流を弾動電流計で測定し、その値から計算する事が出来る。今外側の極を三個とも + の電位に保ち、W 上に或る濃度の Cs を吸着せしめ、然る後液体空気で容器を冷却して氣相の Cs を除き去る。此の時 W 繊維の温度は Cs 原子の蒸發を殆ど無視し得る様な温度 T_1 にあるものとする。此處に於て中央の圓筒極だけその電位を一に變へると W 繊維の中央部の Cs は全部 Cs^+ として蒸發し、尙兩端の極に屬する部分からも少量蒸發する。その場合の電流と時間の積分から W 繊維のどれだけの長さが Cs を失つたかと云ふ事を計算出来る。次に今度は三つの圓筒極を全部 + の電位に保ち、W 繊維の温度をより高い温度 T_2 に上げ、 t_2 時間その温度に保つ。 $(T_2 > T_1)$ であるが、 t_2 時間内では Cs の中性原子としての蒸發は尙無視し得る程度である。然る後三つの極を全部 - の電位とし、W 繊維を熱して得られる陽電流を測定すると、先に中央部の W からは Cs を全部除いてあるにも拘らず、實際は中央部から陽電流が得られた。即ち T_2 なる温度に於ては Cs が W の表面を移動する事がわかる。實際に使用した温度 T_2 は $654^\circ \sim 812^\circ K$ 、 t_2 は $200 \sim 4000$ 秒であつた。以上は吸着せる Cs の濃度が比較的小なる場合であるが、更に濃度を高めると次の様な興味ある現象が認められた。即ち氣相の Cs を一定蒸氣壓に保ち、外側の極は三個とも - の電位とし、W 繊維の温度を $1000^\circ K$ 附近の一定温度に保つ時は W 上の Cs が濃度を異にする二相に別れて存在する事が認められた。濃度の異なる相 (α -相) からは Cs が中性原子として絶えず蒸發し、濃度の小なる相 (β -相) からは Cs^+ が蒸發する。 α -相と β -相との間には明瞭な境界線が存在する。兩相が共存するのは一つの温度に對しては或る特定の蒸氣壓の場合に限り、温度若しくは壓が少しでも變ると兩相の境界線がどちらかへ移動して遂に單一相となる。此の現象を研究した結果、兩相の共存状態に於ては蒸氣相から Cs が W の表面に供給される速度、 α -及 β -相から Cs 及 Cs^+ が蒸發する速度、W 上に於て濃度大なる α -相から濃度小なる β -相へ Cs が移動する速度等がすべて平衡状態にある事が明かになつた。

タングステン上のセシウムが移動性を持つ事に就ては Langmuir に依り尙他の方面からも注意が喚起された。それは Cs の蒸氣が W 上に吸着する場合に、W の表面が Cs に依つて飽和に近い程度迄覆はれても、尙絶えず表面に衝突する Cs の殆ど全部が吸着されると云ふ事實である。此の事實から Langmuir は既に吸着してゐる Cs の上へ衝突した Cs は非常に移動性に富む第二層を造り、その移動性に依り直ちに第一層の空處を充すものと考えてゐる。彼は尙タングステン上の酸素に就ても同様な考察を行つてゐる。

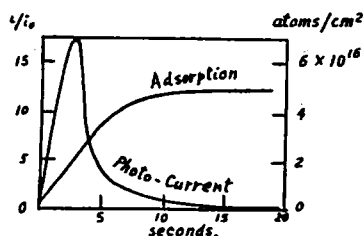
次に thoriated tungsten の活性化機構に就ては既に述べた通り Th が W の結晶粒子間の細隙を擴散して表面に出る事が明かにされたが、實際に得られる Th の被膜が全く均一な濃度のものである事から考へると内部表面を移動して出て來た Th は直ちに又外部表面上を移動して全く均一な濃度の被膜を造るものと思はれる^{10)*}。

3. 光電効果に關聯せる實驗：上述の熱イオン現象に於てはエネルギーの源泉が熱である爲に當然其處に温度の制限があるが、光電効果に於ては必要なエネルギーは別に外部から光のエネルギーとして與へるのであるから先づ任意の温度に於て實驗を行ふ事が出来る。従つて吸着原子がどの様な低温度迄移動性を示すかと云ふ事等を調べるには光電効果を利用する方が便利

* 尙最近京都帝國大學無機化學教室に於て佐々木教授及小寺學士はカリウムを吸着せしめたタングステンの熱電子放出能の研究から吸着カリウムの表面移動を明かに認められたとの事である。

である。

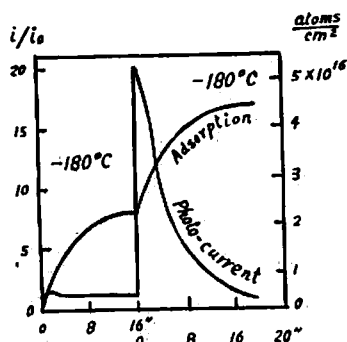
最初に先づカリウムに対する水素の増感作用に就て Lukirsky 及 Rijanoff の行つた実験²⁴⁾を述べる。彼等は硝子上のカリウム膜の表面へ原子状水素を吸着せしめ、その吸着量と光電効果を



第四圖

i; 光電流,

io; 水素を吸着せぬ場合の光電流



第五圖

果との関係を調べたのであるが、その結果は常温に於ては第四圖の如く光電流は最初 H の吸着量と共に直線的に増加するがやがて極大値に達しその後は吸着が飽和量に近附くと又減少して遂に殆ど元の値に歸る。此處に注意すべきは最大光電流が常に飽和量の 1/2 の吸着量に於て得られると云ふ事實である。吸着が飽和に達したものを約 80°C 位に熱して脱着せしめると、飽和量の 1/2 は脱着するが残りの 1/2 は出て来ない。次に -180°C で H を吸着せしめると第五圖の如く常温の時の丁度 1/2 の量で飽和する、且つその間光電流は少しも増加しない。そこで H の供給を断つて温度を -180°C から 23°C に急激に上げると吸着した H はその儘出て来ないが光電流は突如増大し先に常温の実験に於て得られた最大値に達した。温度を再び -180°C に下げて更に H の供給を続けると先に一旦飽和に達した H の吸着が又始まり、最初の飽和量の 2 倍の點即ち常温の実験に於ける飽和量に等しい點で遂に再び飽和する。一方光電流の方はその間再び減少し最後の飽和と共に殆ど又最初の値に歸るのを見た。次に -180°C よりも稍々高温例へば -112°C に於ては矢張り常温の場合の 1/2 の飽和吸着量を示すが、-180°C の場合と異なり温度を常温に上げなくてもその儘或る時間放置する事により漸次光電流が増大するのを認めた。以上の實驗結果を Lukirsky 及 Rijanoff は Campbell 及 Fowler の理論と併せ考へて次の如く説明した。即ち常温に於て水素を吸着せしめた場合は吸着水素が移動性を有し直ちに表面のカリウム原子の下側へ排列し、その下層が飽和されて後始めて吸着原子は表面に留まる。従つて水素の飽和量は丁度全表面を單分子層で覆ふに必要な量の 2 倍となる。光電流が飽和量の 1/2 の點で最大となるのは丁度此の點で電子放出に都合のよい K-H-K なる被膜が出来る爲であつて、之以上に H を吸着せしめると被膜の構造が K-H-K-H となり再び電子放出が衰へると考へられる。-180°C に於ては吸着水素は殆ど移動性を失ひ最初からカリウムの表面上に排列するから常温の場合の 1/2 の飽和量を示し、光電流も膜の構造が K-H であるから増大しない*。併しながら之を一度常温に熱すると H が移動性を回復して表面の K 原子の下側へ排列し、K-H-K なる被膜を生ずるから光電流は急激に増大する。次に -180°C に於て更に同量の H が吸着され、それと共に光電流が再び減少するのは常温の實驗から考へて極めて當然の結果である。-112°C

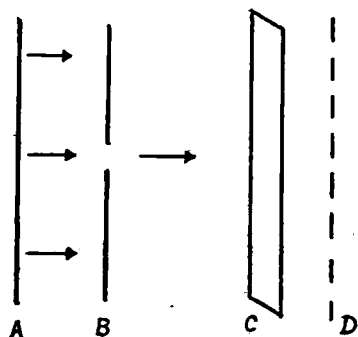
* カリウムが水素に依り増感されて選擇的光電効果を示すのはよく知られた事實であるが、その場合純粹なカリウムの水素化合物そのものは却つて光電的に不活性であつて、その上に微量のカリウム原子の層を造る時に始めて著しい選擇的光電効果を呈する事が實驗的に確められてゐる。即ち増感作用は K-H なる被膜に依つては與へられず、K-H-K なる構造の時に與へられる。Campbell 及 Fowler は斯かる被膜の構造から一般の選擇光電効果を論じた。

の如き中間の温度では H に依る最初の飽和の後温度を上げなくても徐々に H 原子の移動が起る爲に光電流の緩慢な増大が認められるのである。

上述の説明では吸着した水素が表面のカリウム原子の下側へ排列したものと考へたが、考へ方に依つてはカリウム原子が表面移動を行つて水素化カリウムの被膜の上へ吸着されたものとも言へる。その點は餘り明瞭ではないが孰れにしても吸着原子の移動性を示す材料として興味があるものと思はれる。

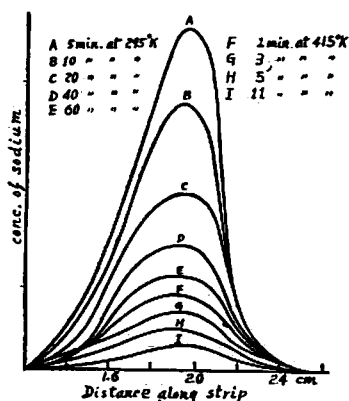
カリウムは上述の如く水素に依り増感作用を受けて撰擇的光電効果を示すばかりでなく、酸素に依つても大體同様な影響を受ける²³⁾。通常金属の仕事函数に對する水素及酸素の影響は相反する場合が多いが、カリウムに對しては水素も酸素も電氣的陰性と考へられるのであるから撰擇的光電効果が金属の表面に電氣的陰性の吸着層が存在しその上に更に電氣的陽性の吸着層が存在する時現れると云ふ Campbell の説に従ふならば、酸素の場合に於ても吸着原子の移動に依つて K_2O なる酸化膜の上へ更に K 原子の層が出来るものと考へなければならぬ。

此の點に關してはセシウムに就いての實驗がある。Koller²⁴⁾ は常溫に於て徐々に Cs の酸化を行つた處、多量の酸素が内部へ吸収され、而もその間セシウムの光電的性質は殆ど影響を受けない事を認めたが、酸素の吸収量が或る値(大體 Cs_2O に相當)に達すると著しい光電流の増大が見られた。處に更に酸素を供給すると光電流は急激に低下して殆ど零となつた。之は矢張り酸素或はセシウムの移動性の爲に酸化生成物 Cs_2O の上へ絶えず Cs の多原子層が保たれ、最後に表面の Cs が單原子層若しくは夫以下になつた場合に撰擇的光電効果が現れたものと思はれる。更に酸素を供給して光電流が低下するのは Cs が表面迄全部酸化されるからであらう。そこで吸着原子の移動が非常に緩慢であらうと思はれる液體空氣の温度で實驗を行つた處、果して光電流は最初の少量の酸素に依り急激に増大し、更に少量の酸素を加へる事に依り再び激減する事を認めた。



第六圖

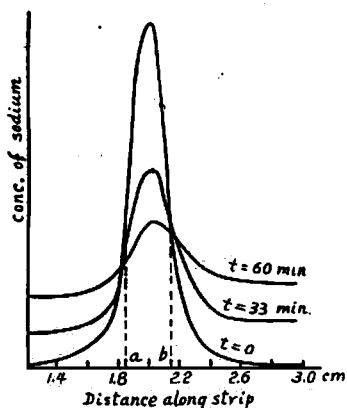
- A: アルカリ・イオンの Source,
B: 徑 3mm の小孔を持つ陰極,
C: タングステン・リボン,
D: グリッド



第七圖

り酸素或はセシウムの移動性の爲に酸化生成物 Cs_2O の上へ絶えず Cs の多原子層が保たれ、最後に表面の Cs が單原子層若しくは夫以下になつた場合に撰擇的光電効果が現れたものと思はれる。更に酸素を供給して光電流が低下するのは Cs が表面迄全部酸化されるからであらう。そこで吸着原子の移動が非常に緩慢であらうと思はれる液體空氣の温度で實驗を行つた處、果して光電流は最初の少量の酸素に依り急激に増大し、更に少量の酸素を加へる事に依り再び激減する事を認めた。

吸着原子の移動に關する更に明瞭な實驗は近年 Bosworth に依つて行はれた⁹⁾。彼は先づ第六圖の如き方法でタングステンのリボンの中央部にカリウム或はナトリウムを斑點狀に吸着せしめ、その部分の光電効果を調べた處、光電流が時間と共に著しく減衰する事を認めた(第七圖参照)。之は種々の吟味の結果、アルカリ原子がタングステンの表面にある種々の細隙から内部へ擴散する爲であるとの結論に達した。光電流の減衰速度は温度が低い程遅く、76°K に於ては5時間で30% の變化に留まつた。そこで此の様な低温に於て表面の吸着量と光電流との關係を調べて置く事に依つて任意の光電流の値から吸着量を知る事が出来た。一方上述の如き光電流の時間的減衰は際限なく續くものではなく、Na の場合を例にとると表面へ供給された Na の總量が大體 10^{17} atoms. cm^{-2} に達すると減衰が止まりその代り今度は第八圖の



第八圖

様な変化が認められた。即ち内部表面がアルカリ原子により飽和すると次に外部表面上の移動が始まる事がわかる。此の表面移動も温度が高い程早く、 300°K では2時間、 800°K では5~10秒でリボン全體が均一な濃度となつた。Kの場合もNaと殆ど同様であつたが、唯Kの方が内部へ吸収される量が少く、従つて外部表面上の移動を研究するには都合がよい。

Frank⁷⁾ はその後酸化タングステン上にセシウムを吸着せしめて同様な光電効果の減衰現象を観測したが、酸化タングステンはタングステンに比して更に細隙に富む爲に此の場合は内部表面への移動のみが認められた。

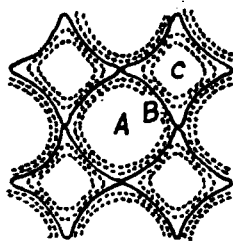
次に Brady 及 Jacobsmeier²⁷⁾ はアルミニウムの表面にナトリウムを吸着せしめその光電効果を研究した處、光電流が同じ様に時間的に減衰する事を認めた。減衰の程度は吸着量が少い程著しいが、Bosworth の實驗と異なつて減衰が遙に速かに停止する事から考へて、此の場合の減衰は細隙内への擴散に基くものではなく、Na が Al の外部表面上を移動して處々に大きな粒子を形成する爲であらうと結論した。

最後に内部表面に於ける移動と外部表面に於ける移動との關係に就て一言述べたい。外部表面に於ける移動が内部表面の移動を伴はずに單獨に起り得る事は考へられるが、反對に内部表面の移動は一般に外部表面の移動に伴つて現れる現象である。thoriated tungsten の場合の様に内部表面に最初から吸着原子が存在し之が外部へ移動する場合は別として、一般に固体の外部から内部へ吸着原子の細隙擴散が行はれる場合には氣相から直接細隙内へ氣體或は蒸氣の原子又は分子が供給される確率は非常に小さいから、どうしても外部表面に一度吸着した原子が外部表面上を移動して細隙の入口に達し漸次内部へ移動してゆくものと考へなければならない。更に又内部表面への移動が観測される時に外部が眞空に保たれてゐる様な場合には氣相からの直接の供給が絶無であるから、必然的に外部表面上の吸着原子の移動が歸納されるわけである。此の様にして内部表面に於ける移動は全く外部表面上の移動に連続した現象と考へる事が出来る。即ち兩者の間には本質的な區別は考へられない。實際に兩種類の移動を明瞭に觀察し得た前記 Bosworth⁶⁾ の實驗結果に就て見ても、内部と外部の移動速度は後述の如く全く同様な定量的關係を示し、且つ又移動速度の溫度係數から得られる移動の活性化エネルギーも殆ど同一の値を示してゐる事は上記の見解を裏書きするものと言へやう。(第四表参照) 又 Rideal と Wilkins⁴⁾ は前述の如く銅の酸化速度を測定したが、その場合活性な銅程限界壓(酸化速度が $dx/dt = k/x$ なる關係から外れ始める點の酸素壓)が大きくなる事から、擴散の機構として酸化膜の外部表面に吸着せる酸素が表面上を移動して細隙の入口に達し順次内部表面へ移動してゆくものと結論した。而もその場合の内部及外部に於ける移動の活性化エネルギーが略々相等しい事が Rideal に依つて指摘されてゐる¹¹⁾ (第四表参照)。

移動速度及び移動に要する仕事

以上種々の實驗的資料に就き極めて定性的に述べたが、兎に角之に依つて吸着原子の表面移動が全く一般的な現象である事が明かにされたものと信ずる。然らば次に來る問題は表面移動が如何なる機構の下に行はれるか、移動の速さは吸着原子の濃度或は溫度に如何に關係するか

と云ふ事である。之に就いては先づ Lennard-Jones 及び Langmuir の考へを述べてみたい。



第九圖

A; 位置エネルギーの谷,
B; 連続等高線, C; 山

Lennard-Jones²³⁾ は固体の表面に於てはその原子的構造に相應して吸着原子に對する位置エネルギーが週期的に變動する事を指摘した。例へば正方形の結晶格子から成る金属表面は第九圖の如く表はされ、山と谷とを縫つて連続した等高線が出来る。吸着原子は通常谷 A に於て振動してゐるが、等高線 B に登るに充分なエネルギーを得る時は表面上の他の場所へ走り、他の吸着原子若しくは金属原子と衝突して又その位置に囚へられる。今吸着原子が A の様な谷に留まる平均生命を τ とすれば、吸着原子の濃度 c なる表面に於て單位時間に走り出す吸着原子の数は ds なる表面に就き $(c/\tau)ds$ となる。一度走り出した吸着原子は平均 l なる距離を進むものとすれば l なる距離を走る確率は $e^{-r/l}$ であるから、表面上の一點を座標の原點に取り原點に於ける吸着原子の濃度を c_0 とし、濃度の勾配は x の方向にのみあるものとすれば、原點に於て x に垂直な方向の長さ dy を越えて移動する吸着原子の数は

$$\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{1}{\tau} \left(c_0 + \frac{\partial c}{\partial x} r \cos \theta \right) e^{-r/l} \frac{\cos \theta dy}{2\pi r} r d\theta dr \quad (1)$$

となる。之を積分すれば單位の長さを越えて移動する吸着原子の數として

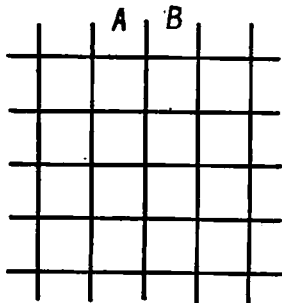
$$\frac{1}{2} \frac{l^2}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2a)$$

を得る。走り出した原子が總て同一距離 l' を走るものとすれば (2a) は

$$\frac{1}{4} \frac{l'^2}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2b)$$

となる。孰れにしても之は結局 Fick の擴散の法則に外ならない。

Langmuir²⁴⁾ も次の様な模型を考へて大體同様な結論に到達してゐる。即ち今タングステン



第十圖

の如き金属の表面を第十圖の如く各格子原子を中心とする正方形の細胞からなるものと看做し、吸着原子が一つの細胞から隣接する細胞の空席へ跳び移る事に依つて順次移動が行はれるものとする。 c を任意の場所に於ける吸着原子の濃度、 c_1 を飽和濃度とし、飽和の場合は各細胞が全部一個宛の吸着原子に依り満たされるものとすれば、各細胞の一辺の長さ a は $a^2 = 1/c_1$ に依り與へられる。今吸着原子が一つの細胞に滞在する平均生命を τ とすれば、周囲の四細胞の中或る特定の細胞へ跳び移る確率は $1/(4\tau)$ である。従つて圖の A 列から B 列へ單位時間に跳び移る原子の數は A, B の境界線の單位長さに就き $(ac_A/4\tau)(1 - c_B/c_1)$ と見てよい。同様に B 列から A 列へは $(ac_B/4\tau)(1 - c_A/c_1)$ となり、差引き A 列から B 列への正味の移動は次式で與へられる。

$$(a/4\tau)(c_A - c_B) = (a^2/4\tau) \cdot \partial c / \partial x \quad (3)$$

之は (2) 式と同様 Fick の法則に外ならない。通常擴散式として用ひられる式

$$\partial c / \partial t = D \nabla^2 c \quad (4)$$

は是等から容易に導かれ、擴散係數 D の持つ意味は (2), (3) に依り與へられる。

此の様に移動速度は先づ Fick の法則に従ふものと豫想し得るわけである。

Ward⁵⁾ は銅の内部表面へ水素が移動する速度が此の Fick の法則によりよく表はされる事を示した。即ち擴散の初期に於ては細隙の入口に於ける吸着水素の濃度は近似的に一定 (c_0 とす)であり、内部に於ては零と見る事が出来るから、此の條件の下で(4)式の解を求めると次式を得る。

$$c = c_0 (1 - 2/\sqrt{\pi} \int_0^u e^{-u^2} du) \quad u = x/(2\sqrt{Dt})$$

従つて a を細隙の入口の周囲の長さの總和とすれば吸着原子が細隙の入口を通過する速度は

$$(\partial n / \partial t)_{x=0} = a c_0 \sqrt{D/(\pi t)}$$

となり、 t 時間に内部へ吸収された水素の量は

$$n = 2 a c_0 \sqrt{Dt/\pi}$$

となる。即ち擴散の初期に於ては上式に依つて、一定温度及壓に於て $\pi/\sqrt{t}$ は c_0 に比例し、又一定温度に於て $n/\sqrt{t}$ と c_0 との比は一定でなければならぬが、測定結果は全く此の要求と一致した。Ward は更に簡単な模型を假定して(4)式の一般解を求め、それが擴散の初期のみならず全過程に亘つてよく測定値を説明し得る事を示した。Steacie 及 Johnson²⁹⁾ は銀に對する酸素の溶解速度を測定してゐるが、Ward に依れば彼等の測定結果も全く同様に取扱つて説明する事が出来る。

Bosworth は前述の如くタングステンの表面に吸着せるアルカリ原子が細隙内へ擴散する事を認めたが、その速さは Fick の法則に依りよく表す事が出来た⁶⁾。即ち此の場合(4)式の解を求めると近似的に次式を得る。

$$c = c_0 (\pi Dt)^{-1/2} \exp. \{-x^2/(4 Dt)\}$$

c_0 は最初の吸着濃度である。時刻 t に於ける外部表面上の濃度は上式に於て $x=0$ と置いて

$$c = c_0 (\pi Dt)^{-1/2}$$

となるが、Bosworth の實驗では $t=0$ の點が不明瞭なので眞の時刻を $t+t_0$ とし、上式を二乗すれば

$$c^2 = c_0^2 \{\pi D(t+t_0)\}^{-1}$$

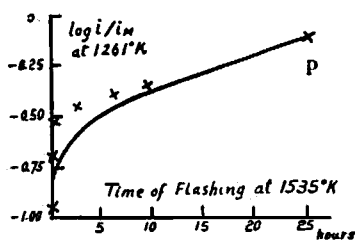
となる。測定結果に就き此の c^2 と $1/t$ との直線關係を調べた處大體満足すべき結果が得られた。

此の様に(4)式の關係が定量的に大體満足される場合もあるが、一方に於て然らざる場合も屢々見出されてゐる。Frank⁷⁾ は前述の如く酸化タングステンの表面に吸着せしめたセシウムが細隙擴散により吸収される速度を測定したが、その結果は(4)式とは一致しなかつた。

又 Becker は曩に述べた通り、熱イオン電流の變化からタングステン上の吸着原子の移動を調べたが、その移動速度に對して(4)式の適否を次の如く吟味した²¹⁾。先づ彼の實驗の條件に合ふ様な(4)式の解を求めると。

$$c = c_0/2 + (2c_0/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n) e^{-n^2 D \pi^2 t/a^2} \cos(n\pi x/a) \sin(n\pi/2) \quad (5)$$

となつた。 c_0 はリボンの表側の最初の濃度、 a はリボンの幅である。第十一圖は Th を吸着せしめた場合に就きリボンの表側の熱イオン電流の時間的變化を示したものであるが(第二圖参照)、(5)式から計算した理論曲線と實測値とはかなり相異してゐる。(理論曲線は P 點に於



第十一圖

i; 光電流, i_m : 最大光電流

て實測値と一致する様に D の値を調節したものである)。即ち是等の結果から見ると擴散係數 D は Fick の法則に於て假定せられた様に一定溫度に於て濃度に無關係な量ではなく、濃度が減少すると共に D の大きさも減少する事がわかる。同様な現象はタングステン上の白金に就ても認められた²²⁾。

更に此の現象は Langmuir に依つても認められた²³⁾。

第三圖の實驗に於てタングステン織條の中央部への移動が起らない前の兩端部に於ける最初のセシウムの濃度を c_0 とすれば、一定溫度に於ても D の値は c_0 と共に次の様に變化した。即ち 812°K の實驗に於て c_0 が 1.74×10^{13} atoms. cm^{-2} なる時 D は $1.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ となり、 c_0 が 2.73×10^{13} に増加すると D も 3.4×10^{-5} と増大した。又 967°K に於ては $c_0 = 7.3 \times 10^{13}$ に對して $D = 6 \times 10^{-4}$ を得たが、 $c_0 = 2.73 \times 10^{13}$ の場合の D の溫度係數から 967°K の D を算出すると 1.1×10^{-4} となり、測定値と一致しない。即ち孰れの場合も D は c_0 の増加と共に大きくなる事がわかる。

Bosworth は此の問題を更に詳細に研究した⁴⁾。彼は前述の如くタングステン上のアルカリ原子がタングステンの内部表面へ移動する時の速さが大體 (4) 式に依り表される事を見たが、内部表面が飽和されて外部表面上にアルカリ原子が擴がる場合に就き詳細に調べてみると、實際の移動速度が決して簡単な Fick の法則に依り説明し得ない事を見出した。彼の行つた方法は先づ (4) 式が成立するものとして之を變形すると。

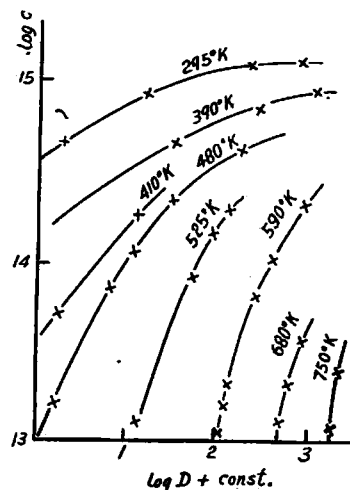
$$c = c_0 + Dt \nabla^2 c_0 + (D^2 t^2 / 2) \nabla^4 c_0 + \dots + (D^n t^n / n!) \nabla^{2n} c_0 + \dots$$

となる。此處に c_0 は $t=0$ に於ける $c(x, t)$ を意味する。第八圖の如く適當に二點 a, b を擇び、此の二點間のアルカリ原子の總量の時間 t に於ける變化を求めると

$$\int_a^b (c - c_0) dx = Dt \int_a^b (d^2 c_0 / dx^2) dx + (D^2 t^2 / 2) \int_a^b (d^4 c_0 / dx^4) dx + \dots$$

となる。 Dt が充分小なるものとして右邊の第二項以下を無視すると次式を得る。

$$\int_a^b (c_0 - c) dx = Dt \{ (\partial c / \partial x)_a - (\partial c / \partial x)_b \}$$



第十二圖

左邊の量及び右邊の $(\partial c / \partial x)_a, (\partial c / \partial x)_b$ は孰れも第八圖の如き曲線から求められるから上式に依つて D が計算出来る。此の様にして種々の溫度及濃度に就き D を求めて見ると第十二圖の如き結果が得られた。即ち此の場合にも D が濃度と共に増大する事がよくわかる。

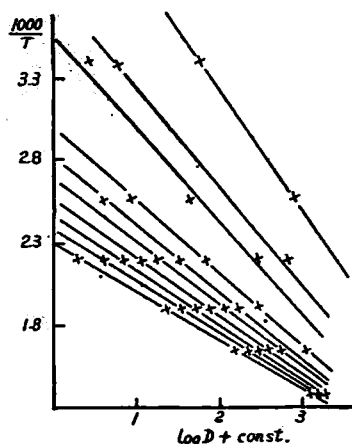
此の様に表面移動の速さは嚴密に言つて簡単な擴散の法則に従はない場合が多い。而もその場合には一般に D が濃度と共に増大すると云ふ現象が認められる。之は何故であらうか。

茲に述べた如く、Lennard-Jones, Langmuir 等は移動現象を理論的に考察して結局 Fick の擴散法則に到達したが併しそれは (2) 式或は (3) 式に於ける τ が一定溫度に於ては濃度に無關係な一定値を取るものとしての話である。若しも τ の大きさが吸着濃度と共に變化する場合には、(4)

式を適用しても D の値が恒数とならないのは當然の事である。然らば吸着濃度に依つて τ にはどう云ふ變化が豫想されるだらうか。今吸着原子の表面に垂直な方向の振動の週期を τ_0 とし、吸着原子が表面上の一點に囚へられた状態から動き得る状態に移る爲に要するエネルギー (第九圖に於て谷 A から等高線 B に登るに要するエネルギー、或は第十圖に於て細胞から細胞へ吸着原子が跳び移る時に越えねばならぬ位置エネルギーの山の高さ) を E とすれば

$$\tau \simeq \tau_0 e^{E/kT}$$

と考へる事が出来る¹⁾²⁸⁾。従つて τ が濃度に依り變化する事は結局 E が濃度と共に變化する事に歸着する。此の事は Bosworth の研究に非常に明瞭に現れてゐる。即ち第十二圖に就き種々の c の値に於て横軸に平行な直線で曲線群を切り、その交點の $\log D$ と $1/T$ を圖示すると第十三圖の結果が得られた。是等の直線の傾斜は $-1/E$ に比例する量であるから、濃度の増加と共に E が減少してゐる事が一見して明かである。従つて D は濃度と共に當然増加してよいわけである。



第十三圖

$C \times 10^{-14}$ の値: (上から) 4.8, 3.0, 2.4, 1.5, 1.2, 0.6, 0.48, 0.24, 0.12, 0.06.

の如き金属の表面にアルカリ又はアルカリ土金属等が吸着せる場合であつて、是等の場合には熱電子又は光電効果の研究から吸着に依つて金属の仕事函数 (work function) が減少する事が確められてゐる。故に吸着原子の少くとも一部分は陽イオンとして表面に存在するものと思はれる²⁹⁾。而して金属表面に此の様なイオンが存在する時は當然其處に反對の荷電を持った mirror image を生じ、従つて電氣的双極子が出来る。故に上述の吸着原子間の反撥は主として此の双極子相互の反撥に基くものと考へられる。

Topping は斯かる双極子が表面上に規則的に排列された時の相互反撥力に基く位置エネルギーを計算した³⁰⁾。その結果互に相等しい双極子とその軸を平面上に垂直に保ち、且つ同じ極をすべて同方向に向けて並ぶものとすれば、求むる位置エネルギーは

$$U = \frac{1}{2} a c^{5/2} \mu^2 \quad (6)$$

となつた。 μ は双極子能率、 c は單位面積内の双極子の數、 a は双極子の排列の仕方に関する恒数であるが、正方形の格子を造る時は $a = 9.0336$ 、正三角形の場合は 8.8927 となるから、實際問題としては排列の如何に關せず $a = 9$ としてよい。Bosworth は此の結果を用ひて曩の E と c との關係から μ を算出した³¹⁾。即ち先づ第十三圖の直線群の傾斜から得られる E の値に就き $c = 0$ に於ける E の値 (E_0 とす) を外挿に依り求める。此の E_0 は吸着イオンが唯

一個表面上に存在し、従つて他の吸着イオンから何等反撥力を受けない場合の活性化エネルギーと考へる事が出来る。イオンの濃度が c となつた時の活性化エネルギーを E とすれば、イオン相互の反撥に依り位置エネルギーの障壁が $E_0 - E$ だけ低められたのであるから近似的に

$$U = c(E_0 - E) \quad (7)$$

と置く事が出来る。 E の實測値に就き(7)式に依り U を計算してみると、 c が小さい間は(6)式の要求通り U が $c^{3/2}$ に比例して増加する事が確められた。併し c が漸次大きくなると共に U の増加は理論の要求よりも小さくなつた。此の原因は一應次の様に考へられる。即ち(6)式を導くに用ひられた双極子反撥の力 $f = 3\mu^2 r^{-4}$ (r は二個の双極子間の距離)は r が双極子の長さよりも大きい場合に當嵌る式である。故に c が増加して双極子間の距離が小さくなれば(6)式から違背するのは當然ではないか。併し Bosworth は此の點をよく吟味した結果(6)式からの違背は r が双極子の長さに等しくなる濃度よりも遙かに小さい濃度に於て既に現れて来る事を示した。故に此の原因は次の孰れかにあるものと考へられる。即ち c が増加すると共に μ が小さくなるか、或は各双極子の μ は一定でも c の増加に伴ひ中性原子として吸着される

第 一 表

θ	$\mu \times 10^{18}(\text{e. s. u.})$
0.012	23
0.025	21
0.10	13
0.5	6.0
1.0	2.8

第 二 表

θ	c/c_p
0.012	0.0
0.025	0.05
0.10	0.6
0.5	1.9
1.0	4.4

ものが漸次増加する爲に平均一個あたりの μ が小さくなるか孰れかである。先づ第一の解釋に随つて(6)、(7)から μ を算出すると第一表の結果が得られた。 θ は c を單分子層の飽和濃度で割つた分數である。次に第二の解釋に随ひ同様にして中性原子とイオンとの比を求めると第二表の如くなる。

吸着イオンに基く双極子反撥の問題は Langmuir に依つてもタングステン上のセシウムに就き詳細に考察されてゐる³¹⁾。彼は三次元の空間に於て氣體の壓力が考へられる様に、二次元的移動性を持つた吸着相に於ては擴大力 (Spreading Force) なる觀念を導入した。そして三次元の場合に van der Waals 式が適用し得る様に、吸着相の状態式は次の如く表はされるものとした。

$$(F - a/A^2)(A - b) = RT \quad (8)$$

F は擴大力、 A は1モルの吸着原子に依り占められてゐる表面積、 b は1モルの吸着原子に依り實際に覆はれてゐる面積、 a/A^2 は双極子の反撥に基く項である。吸着原子の濃度を c 、飽和濃度を c_p とすれば、 $cA = R/k$ なる故

$$F = ckT/(1 - c/c_p) + ak^2c^2/R^2 \quad (9)$$

となる。右邊の第二項は双極子相互の反撥を表す項であるから、二次元のヴァイリアルを用ひて第二項 (F' と置く) を表すと

$$F' = (c/4) \sum (rf)$$

となる。 r は双極子間の距離、 f はその間の反撥力である。此のヴァイリアルを計算すると次の如くなる。

$$F' = 3,338 c^{5/2} \mu^2 + (3\pi/4) (2kT)^{1/3} \mu^{4/3} c^2 I \quad (10)$$

I は c の函数として與へられる積分である。一方 Gibbs の吸着平衡式が此の場合に當嵌るものとすれば次式が得られる。

$$dF/d\ln\nu = ckT$$

ν は吸着原子の蒸發速度である。之を積分すると

$$\ln\nu = (c, kT)^{-1} \int dF/\theta \quad (11)$$

となる。(9)式から

$$dF = c, kT d\theta(1-\theta)^{-2} + dF'$$

を得るから之を(11)式に入れて次式を得る。

$$\ln\nu = \ln\{\theta(1-\theta)^{-1}\} + (1-\theta)^{-1} + (c, kT)^{-1} \int dF'/\theta \quad (12)$$

然るに ν は實測結果から

$$\ln[\nu(1-\theta)/\theta] - (1-\theta)^{-1} = A - B/T \quad (13)$$

として與へられる。(A, B は θ の函数として實驗的に得られる)。故に(12), (13)から ν を消去して

$$F' = c, k \{ T \int \theta(dA/d\theta)d\theta - \int \theta(dB/d\theta)d\theta \}$$

を得る。之に依り反撥力 F' を任意の θ に對して計算する事が出来る。然る後その F' を(10)式に入れて双極子能率 μ を求める事が出来る。種々の θ に對して得られた F, F', μ の値を

第 三 表

θ	$F(\text{dyne/cm})$	$F'(\text{dyne/cm})$	$\mu \times 10^{18} (\text{e.s.u.})$
0.0	0	0	16.16
0.1	10.35	6.01	13.01
0.2	31.9	22.1	11.17
0.3	62.6	45.9	9.94
0.4	101.4	75.4	9.01
0.5	148.2	109.1	8.23
0.7	271.9	180.7	7.10
0.9	586.9	235.2	6.06

示すと第三表の如くなる。此處に注目すべきは μ の大きさが前記の Bosworth の場合と同様 θ と共に減少して来る事である。Langmuir は此の現象を吸着イオン同志の depolarizing effect の結果として簡単に片付けてゐるが, Becker²⁰⁾, De Boer²¹⁾ 等の説に依ると, タングステン上のアルカリ原子は θ が小なる間はイオンとして吸着され, θ の増加と共に中性原子として吸着される様になる。故に μ の平均値が減少する理由としては曩に Bosworth が第二の考へ方として試みた様な解釋が寧ろ眞に近いのではないかと思はれる。

之を要するに吸着原子の表面移動は一般的には Lennard-Jones 或は Langmuir の考へた様な機構に依り大體説明されるが, 金屬表面に於て吸着原子がイオン化される様な場合には, 吸着イオン間の反撥作用の爲に定量的には甚だ複雑な影響を惹起する。移動速度に對する濃度及温度の影響等の定量的研究は金屬の電子放出現象の方面から研究するのが現在最も精確な方法である様に思はれるのであるが, 一方に於て此の方法で取扱はれる吸着現象には一般に上述の如きイオン化現象が認められ事態が複雑化されるのは甚だ不幸な事である。

最後に種々の場合の移動の速さ及移動に要する仕事の大きさに就き大體の概念を得る便宜の爲, 諸家の研究結果から擴散係數及活性化エネルギーの數値を若干引用して掲げると第四表の如くである*。(昭和十二年三月)

* Davisson 及 Germer²²⁾ はニッケルの單結晶の表面に吸着した水素の陰極線廻折圖が 400°C 以上で消える事を報告してゐるが, Rideal¹¹⁾ に従つて之から 400°C に於て吸着水素の大部分が表面移動を行ふものと考へると此の場合の活性化エネルギーは 1 Kcal 程度の小さなものとなる。

第 四 表
 c_0 : 外部表面に於ける最初の吸着濃度

系	移動表面	c_0 (atoms/cm ²)	温 度	D(cm ² /sec)	E(e. v.)	文 献
W-Na	内 部	($\sim 10^{15}$)	293°K 415°K	1.1×10^{-5} 1.6×10^{-4}	0.27	Bosworth ⁶⁾
	外 部	$\sim 10^{15}$	293°K 410°K	0.8×10^{-5} 1.3×10^{-4}	0.25	
W-K	内 部	($\sim 10^{13}$)	$\sim 400^\circ\text{K}$ 490°K 780°K	5.7×10^{-6} 2.8×10^{-4}	0.30	Bosworth ⁶⁾
	外 部	4.8×10^{14} $\sim 10^{13}$			0.29 0.66	
W-Cs	外 部	2.7×10^{13}	700°K 812°K	0.8×10^{-5} 3.4×10^{-5}	0.61	Langmuir ²³⁾
W-Th	外 部		1535°K 1655°K	1.84×10^{-9} 2.44×10^{-8}	4.7	Becker ²¹⁾
WO ₃ -Cs	内 部	2.4×10^{14} 5.3×10^{14}	303°K		0.33 0.53	Frank ⁷⁾
Cu-H ₂	内 部	0.2~0.9 cc (per 100 g. Cu)	25°~200°C		0.61	Ward ⁵⁾
Cu ₂ O-O ₂	内 部		415°~515°C		0.41	Wilkins ⁴⁾
	外 部		"		(0.53)	Rideal ¹¹⁾

文 献

- 1) Frenkel, *Z. Physik*, **26**, 117 (1924). Volmer, *Z. physik. Chem.*, **115**, 253 (1925). Bangham, *J. Chem. Soc.*, (1931) 1324. Evans, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 364 (1932). 窪川, 本誌, **6**, 338 (昭7).
- 2) Schwab u. Pietsch, *Z. physik. Chem. (B)*, **1**, 385 (1928), *Z. Elektrochem.*, **35**, 135 (1929), 李, 本誌, **4**, 361, (昭5).
- 3) Smekal, *Physik. Z.*, **26**, 707 (1925), *Z. Physik*, **45**, 869 (1927). Zwicky, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **15**, 253 (1929). Lennard-Jones & Dent, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **121**, 247 (1928).
- 4) Wilkins & Rideal, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **128**, 394 (1930). Wilkins, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **128**, 407 (1930). 後藤, 本誌, **5**, 315 (昭7).
- 5) Ward, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **133**, 522 (1931).
- 6) Bosworth, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **150**, 58 (1934), **154**, 112 (1935).
- 7) Frank, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1403 (1936).
- 8) Langmuir, *Phys. Rev.*, **22**, 327 (1923).
- 9) Clausius, *Physica*, **7**, 193 (1927).
- 10) Langmuir, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **1**, 371 (1934).
- 11) Volmer, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 359 (1932). Rideal, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 145 (1932). 李, 窪川, (前出).
- 12) Volmer u. Estermann, *Z. Physik*, **7**, 13 (1921).
- 13) Volmer u. Adhikari, *Z. Physik*, **35**, 170 (1925), *Z. physik. Chem.*, **119**, 46 (1926).
- 14) Moll, *Z. physik. Chem.*, **136**, 183 (1928).
- 15) Estermann, *Z. physik. Chem.*, **106**, 403 (1923).
- 16) Knauer u. Stern, *Z. physik.*, **39**, 774 (1926).
- 17) Cockcroft, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **119**, 293 (1928).
- 18) Volmer u. Richter, *Dissertation*, (1931). Volmer, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 359 (1932).
- 19) Becker, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 148 (1932).
- 20) Becker, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **55**, 153 (1929).
- 21) Brattain & Becker, *Phys. Rev.*, **43**, 429 (1933).
- 22) Sears & Becker, *Phys. Rev.*, **43**, 1058 (1933).
- 23) Langmuir & Taylor, *Phys. Rev.*, **40**, 463 (1932), **44**, 423 (1933).
- 24) Rijnoff, *Z. physik.*, **71**, 325 (1931). Lukirsky u. Rijnoff, *Z. physik.*, **75**, 249 (1933).
- 25) Pohl u. Pringsheim, *Verh. dtsch. phys. Ges.*, **15**, 625 (1913).
- 26) Koller, *Phys. Rev.*, **36**, 1639 (1930).
- 27) Brady & Jacobsmeier, *Phys. Rev.*, **49**, 670 (1936).
- 28) Lennard-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 333 (1932).
- 29) Steacie & Johnson, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **112**, 542 (1926).
- 30) Topping, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **114**, 67 (1927).
- 31) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1252, 2798 (1932).
- 32) De Boer & Veenemans, *Physica*, **1**, 960 (1934).
- 33) Brewer, *Phys. Rev.*, **38**, 401 (1931), **44**, 1017 (1933).
- 34) Davisson & Germer, *Phys. Rev.*, **2**, 35, 705 (1927).