低速電子衝撃による吸着氣體の脱離（第1報）

白金板上に吸着せる水素の電子衝撃による脱離（其の一）

石川義興

緒論

金屬の表面に氣體が吸着する場合，低溫に於て物理的吸着が起り，高溫に於て活性化吸着が起ることは多くの實驗に就て確認せられてゐる.[1] 併し斯る吸着氣體分子が表面に於て如何なる狀態に存在してゐるかは未だよく判つてゐない.

物理的吸着はその吸着の性質から分子狀吸着であることが想像し得る. 活性化吸着に就ては種々の議論があつて原子狀吸着が主張せられてゐるが未だ明瞭でない.

斯る吸着層の氣體に低速度電子衝擊を行つて，電子と吸着氣體の相互作用より生ずる物理現象から吸着氣體の狀態を窺はんとする試みが曾つて行はれた. これには下に示す如く二つの方法がある.

第一は Gauger,[2] Wolfenden,[3] 及び Kistiakowsky[4] に依る吸着氣體のイオン化電壓の測定である. この結果分子狀水素と原子狀水素の兩方の存在が主張されてゐるが未だ確定的ではない.

第二は Kobosew 及び Anochin[5] による低速電子衝擊による吸着氣體の脱離測定である.

一般に氣體が吸着狀態より脱離するには吸着力に打ち勝つ運動のエネルギーを持たねばならぬ. 吸着氣體が電子と衝突してこの運動のエネルギーを如何にして得るのであらうか？

電子が原子或は分子に衝突する時相互作用の結果生ずる現象は下の如く分類出來る.

衝突
- I 彈性衝突
- II 非彈性衝突
  - (i) 分子内部運動の勵起
  - (ii) 電子構造狀態の勵起
  - (iii) 電　　離
  - (iv) 解離或は前期解離

この現象は一般に氣體分子或は原子に就て知られてゐるが吸着氣體に就ても同樣な現象が

---

1) N. K. Adams, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 2nd Edition (Oxford University 1938); S. Berkman, J. C. Morrell & G. Egloff, *Catalysis* (Reinhold 1940).

2) A. W. Gauger, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 674 (1924).

3) J. H. Wolfenden, *Proc. Roy. Soc.* [A], 110, 464 (1926).

4) G. B. Kistiakowsky, *J. Phys. Chem.*, 30, 1356 (1926).

5) N. I. Kobosew und W. L. Anochin, *Z. physik. Chem.* [B], 13, 18 (1931).

起り得ることは想像出來る.

此場合に何れの現象が吸着氣體の脱離に關聯してゐるかを考察し，更に氣體の金屬表面に於ける吸着狀態を檢討することは興味ある問題である.

彈性衝突が斯る脱離の原因にならぬことはその力積の關係から明白である. 從つて非彈性衝突が當然脱離の原因と考へられる. 非彈性衝突に因つて起る現象中，何れの現象が原因であるかを決定するには吸着氣體と電子の非彈性衝突の勵起電壓を測定して，從來の氣體の場合の勵起電壓と比較檢討しなければならぬ. この場合に自由氣體と吸着氣體の電子構造狀態の偏倚が問題になる. 吸着によつて分子或は原子の電子狀態が如何なる擾動を蒙つてゐるかは非彈性衝突の勵起電壓の偏倚として表はれるからである. 從つてこの電壓を測定することによつて，その擾動の程度を知り得るし，又吸着の狀態（分子狀或原子狀等）をも知り得る.

本實驗の結果，吸着水素の脱離する機構は，分子狀 ($^1\Sigma_g$) 吸着水素に低速電子が衝突して，電子構造狀態が勵起して高速度原子に解離する事實に基くことを暸らかにし，$^1\Sigma_g$ 狀態の水素分子は吸着に依つてその電子構造狀態に大なる擾動を蒙つてゐないことが判つた. 本實驗に得た解離確率曲線（脱離曲線）は H. Massey 及 C. B. O. Mohr による理論解離確率曲線[6]とその傾向を同じうする.

裝　　置

實驗裝置を第一圖に示す.

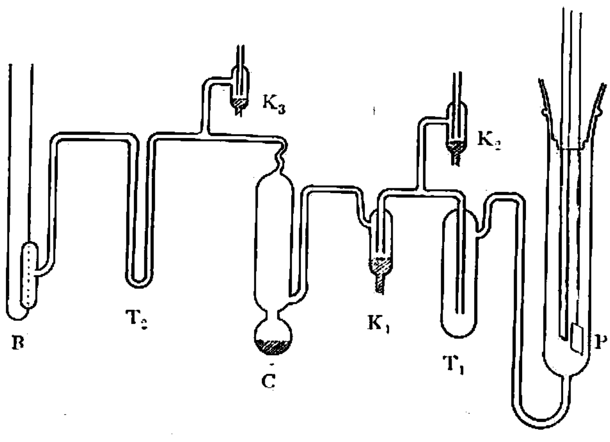


Fig. 1. Apparatus.

A は二極眞空管で陽極には白金板 P を用ひ，陰極には酸化物被膜纖條を使用した. この二極間に電池により電壓をかけ，適當な抵抗を用ひて加速電壓を 5—80V 迄に變化し得る.

6) H. Massey and C. B. O. Mohr, *Proc. Roy. Soc.* [A], 135, 258 (1932).

物理化学の進歩 Vol. 16n No. 4 (1942)

T_1 及び T_2 はトラツプで，液體空氣中に浸して水銀蒸氣及び他のガスの A 及び B に侵入するのを防いだ.

C は水銀小型ポンプで，適當な電氣爐によつて加熱し，脫離する水素を B の方に送る.

B はピラニゲージで氷の恒溫槽に浸して用ふ．感度は 1mm の電流計の振れは 10^{-6}mm.Hg. に相當する．必要に應じて更に感度を 3 倍に高めて用ひた．電流計は内部抵抗 11 ohm, 感度 1.2×10^{-7} volt のものを分路 1 ohm を入れて安定にして用ひた.

K_1, K_2 及び K_3 は水銀活栓でこれを通じ排氣裝置及びマクレオッド壓力計に連結する．裝置はグリースの蒸氣を防ぐためにガラス活栓を用ひなかつた.

裝置の眞空度は出來る限り高度に保つた．實驗時の裝置の眞空度はマクレオッド壓力計を以ては測定不能に迄高める故，10^{-6} mm.Hg. 以上と考へられる．實驗中に於ける器壁よりの脫離は殆んどピラニゲージに感じなかつた.

實驗に使用する A の白金板 P は Langmuir の處理[7]に倣つて，先づブンゼン燈中に白熱し有機物等を去り，HCl 中にて沸騰した後，蒸溜水を用ひて煮沸して酸を去り，充分水洗後，綺麗な濾紙を用ひ手を觸れない様にして裝置に取りつける．排氣後加熱及び電子衝撃によつて數十時間に亙つて吸藏及び吸着氣體の排除を行つた．この間トラツプ T_1 は液態空氣に浸して白金板を完全に他の蒸氣より防いだ.

水素は苛性曹達水溶液の電解に依つて製して，P_2O_5 及び $CaCl_2$ によつて長時間接觸させ水分子を去り，白金アスベストにより微量の酸素を除去した．使用に際して液態空氣を通じ裝置 A 内に導入した.

操　　作

白金板よりガスの脫離する模様を測定するにはトラツプ T_1 及び T_2 を液態空氣に浸して冷却しておく．C の小型水銀ポンプの電氣爐を熱して働かせ，別にピラニゲージは電流を通じて安定度を確め測定可能の狀態に置く.

斯くして K_1, K_2 のコツクを開いて A 中の水素を排出して，同時に陰極纖條に電流を通じて加熱する．この際の加熱溫度は實際使用時の溫度より高溫度に熱する．充分排氣した後にはピラニゲージが安定になる．實驗に當つては陰極纖條より極めて微量の排氣は免れ難いので，ピラニゲージにより實驗中その微量排氣量を測定して一定なることを確めた.

K_2, K_3 のコツクを閉じると同時に A の兩極間に適當な電壓 (6V～20V) をかけて電子衝撃を行ふ．この際 B に集る脫離ガスの量を 30 秒毎にピラニゲージを用ひて測定し，3 分間の增量を測定する．同時に衝撃する電子電流をマイクロアムメーターによつて測定した．かくして測定終れば K_2, K_3 のコツクを開き，脫離ガスを排氣して元の眞空度に高める．次の電子

7) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918).

衝撃實驗を行ふ前に裝置の微量の排氣量を測定して，電子衝撃實驗を行はない時の裝置の排氣量の不變を確めた．電子衝撃を行ふときと行はない時の脫離ガス量の差より電子衝撃による脫離量を測定する．この方法によつて7Vより順次に20V附近迄，0.5V或は1Vの間隔を以て測定を行つた．

兩極間の接觸電位差及び電子の初速度による補正は水素分子のイオン化電壓を測定して，これを決定したが略ゝ1Vと考へられる．

排　　氣

極低壓 (10^{-6}mm.Hg.) の實驗を行ふには，裝置內に吸着してゐる瓦斯の排氣を完全に行はねばならぬ．本實驗に於ては一度空氣を入れると數日裝置の排氣を行ひ，同時に加熱可能な部分は加熱して排氣を行つた．こゝに云ふ排氣の完全な狀態とは，白金板に電子衝撃を行ふもガスが殆んど出ない狀態或は微量しか出ない狀態を指してゐる．

裝置の排氣は金屬部分のそれとガラス部分のそれとに分けられる．使用した白金板の排氣には主として電子衝撃による方法を用ひた．

電子を300eVに加速した電子電流 (約10mA) を衝撃すると白金板は赤熱する (約800°C)．この際の排氣の模様をピラニゲージを用ひて測定すると，衝撃の最初1時間に甚だしく多量のガスの排出を見るが，後漸次排出量が減少する．通常20時間～30時間衝撃させて排氣を行つた．

裝置のガラスの部分の排氣に就て甚だ興味ある事實を見出した．

反應裝置のAの部分 (第一圖) のガラス管壁を180°C以上に熱して排氣を行はぬ時は，液態空氣のトラツプT_1を用ひて，Aの部分を如何様に保護してグリースの蒸氣，水の分子の侵入を防いでも，白金板の表面を排氣完全の狀態にすることは出來ない．即ち300Vに加速した電子の衝撃によつて白金表面の吸着ガスを一時的に綺麗に排氣しても，數分後には多量のガスが白金表面に吸着して，低速電子衝撃を行ふと，この吸着ガスが脫離する狀態に戻り，排氣不完全となる．之を圖示すると第二圖の如くである．此の實驗に使用した白金板は充分前處理したものを，更に300eVに加速した電子電流 (8mA) を衝撃させて赤熱狀態に加熱し，約4時間排氣を續けて，表面の狀態を綺麗にしたものである．然る後瞬間的に加速電壓を11Vに低下し，電子電流も220μAに減少させて，衝撃を繼續しながらその排氣狀態を視る．毎3分間の排氣量をピラニゲージに依つて測定し，その排氣量の時間の經過に伴ふ變化を測定した．

圖に示す如く電子電壓の低下した後20分間は，電子の衝撃(11V)を繼續するに拘らず急速に排氣量を增加して，その後やゝ飽和狀態に達する．最初の20分間は，吸着氣體の電子衝撃による脫離量よりも吸着する氣體の方が多いことを示す．20分後には電子衝撃による脫離量と吸着量の平衡を示してゐる．35分以後に更に增加するのは，約6分間衝撃を中止した爲に，

表面に更に多量のガスの吸着が生じたことを示してゐる．種々の實驗の結果からこの氣體は器壁より蒸發することが判つた．この氣體の性質等に就ては別に報告する．

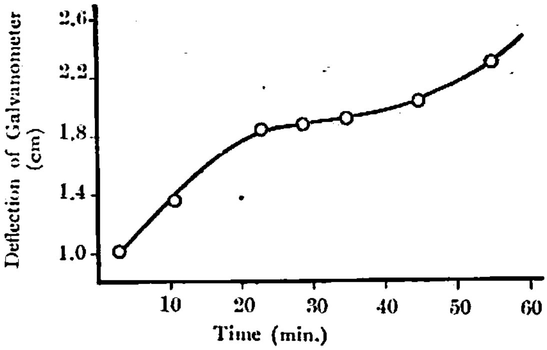
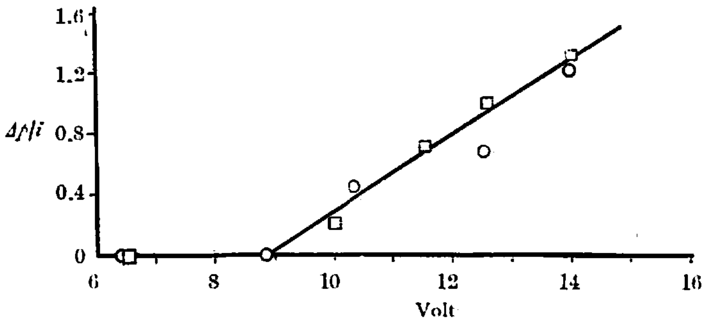


Fig. 2

裝置の A の部分を 200°C 以上に數時間加熱すると，上の如き現象は完全に除かれて，一夜放置して置いても白金板上より電子衝撃による排氣ガス量は非常に少い．即ち白金面に著しいガスの吸着は見られない．

第三圖に於て 250°C に A のガラス壁を加熱し，同時に白金板を 300V に加速した電子電流によつて，衝撃を加へて排氣したもので，更に一夜放置して置いてもその排氣狀態は完全に保たれる．但しトラツプT_1を液態空氣に浸して外部より蒸氣の侵入を防ぐことが必要である．○印は高速度電子衝撃による排氣後，低速度電子衝撃による吸着氣體の脫離の狀態．尚□印は一夜放置後の脫離狀態を示す．



i: impacting electronic current.

Δp: pressure increase by electron impact.

Fig. 3

更に裝置の A 部分を 200°C 附近に加熱排氣後，液態空氣中に浸して，數時間白金板に高速度電子の衝撃を加へると，低速電子衝撃（70V 迄）によつてはガスが全然脫離しない狀態が得られる．即ちこの方法によつて非常に綺麗な白金表面が得られる．

實 驗 結 果

吸着水素の電子衝撃による脫離

實驗方法は既に操作の所で述べた如く，一定電壓に加速した電子を白金板上の吸着水素に衝撃させて，3分間に脫離するガスの量をピラニゲージにて測定し，これより電子衝撃を行はぬ時の裝置內の3分間の排氣量を差し引き，これを以て電子衝撃によつて生じたガスの脫離量

Δp とする．これと同時に衝撃電子電流 i を測定する．

實驗結果は $\Delta p/i$ と電子の加速電壓 V との關係として圖示した．但し i は mA 單位で表はし，Δp は脱離による電流計の振れを cm で表したものである．得られた曲線は電子衝撃に對する吸着水素の脱離確率曲線に相當する．

既に排氣の項に於て述べた如く，反應管 A の管壁に加熱排氣處理を行はぬ時は，器壁より他のガスが蒸發して白金面を完全に蔽ふ．從つて水素を吸着した白金面を得ることは出來ない．

器壁の加熱處理を行ふに當つて，處理溫度を 350°C 以上に擇ぶ場合と，250°C 以下に擇ぶ場合の二つの場合に於て，その電子衝撃實驗の結果に大なる差異を生ずる．今 250°C 以下に於て排氣處理後實驗を行つた結果を A とし，350°C 以上の排氣處理の場合を B にて表すことにする．

更に排氣處理後，電子衝撃實驗を行ふに當つて，反應管 A の管壁を，常溫に保つ場合と液態空氣中に浸す場合との二つの條件を擇んだ．前者の條件に於ける實驗を實驗 I とし，後者を實驗 II とする．實驗 I, II の場合に就て更に A, B の處理を施すと四つの場合が生ずる．その各々の場合の實驗を夫々實驗 IA, IB, IIA, IIB, として次に說明する．

實驗 IA.

反應管壁を 200°～250°C 附近に加熱し，同時に 300V に加速した電子電流 (15mA～10mA) を白金板に衝撃させ，これを約 800°C 以上に 20 時間加熱排氣した後常溫に冷却した．この時白金表面の排氣の完全度を見る爲に低速電子衝撃(7～20V) を行ひ，吸着ガスの離脱狀態を視た．其の模様は第四圖 b で示す．更に約 10時間放置後，その排氣狀態を電子衝撃によつて調べる

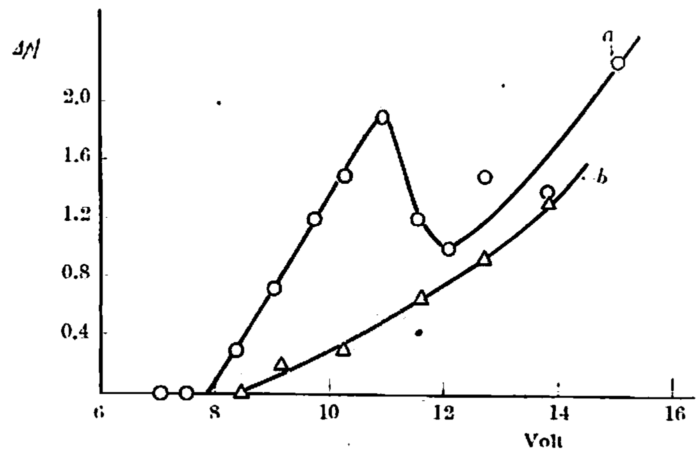


Fig. 4

○ desorption of the hydrogen adsorbed on the platinum plate by slow electron impact.

△ desorption of the unknown gas remained on the outgassed platinum plate by slow electron impact.

と b と殆んど變らぬことが判る．この時直ちに水素壓力 3cm.Hg. を反應管 A に導入して白金板に常温で接觸させ，約2時間放置後水素を排出する．前に述べた方法に依つて低速電子衝撃を6V～20V に亘つて行つた．その得た結果を第四圖 a に示す．圖より明らかなる如く，水素の電子衝撃による脱離は 8V 附近より始り，10.5V 附近にて極大に達し，その後急に減少し，12V 附近より水素を吸着させないときの他のガスの脱離曲線 b に沿ふて漸近的に增加する．

實驗 IB.

350°C 附近に數時間反應管壁を加熱し，同時に 300V に加速した電子電流(10～15mA)によつて衝撃を行つて白金板の排氣を行つた．

反應管壁を常温に迄冷却して水素壓力 3cm.Hg. を入れて，白金板に吸着させる爲に 2 時間～12時間に亘つて放置した．水素を排出後，電子衝撃 (6V～20V) を行つて水素の脱離狀態を視た．その結果は第五圖 a に表す．

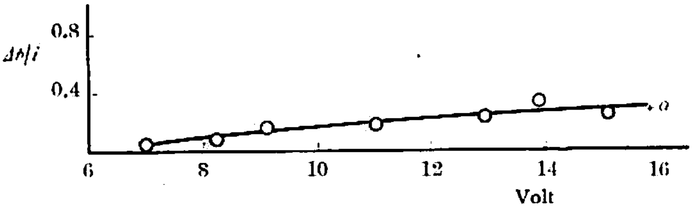


Fig. 5

圖により明らかなる如く，水素を入れてもその脱離は極めて僅少で，脱離曲線に極大を生じない．

實驗 IIA.

反應管壁を 180°～250°C に數時間加熱，前實驗と同様に同時に 300V 加速電子を白金板に衝撃させて排氣する．冷却後直ちに反應管 A を液態空氣に浸して，低速電子衝撃(6V～20V)によるガスの脱離狀態を視るに，第六圖 b に示す如く殆んどガスの脱離を見ない．この時水

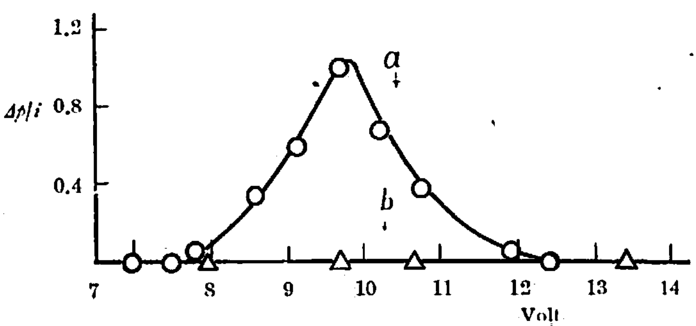


Fig. 6

素壓 2cm.Hg. を導入して白金板に接觸させ，1.5 時間～10 時間放置する，この時反應管 A は液態空氣中に浸した儘である．排出後，低速電子衝撃によつて吸着水素の脱離狀態を見ると第六圖 a に示す如くになる．

電子衝撃による脱離は 8V 附近より始まり，10V 附近にて極大を示し，その後單調に減少する．この點は前の實驗 IA の實驗結果と異つてゐる．これは表面に水素のみが吸着して，他のガスが同時に吸着してゐない狀態が得られたことを示す．

實驗 IIB.

反應管を 350°C 以上に 1時間～5時間加熱排氣し，同時に電子衝撃によつて白金板の表面を綺麗にして，冷却後反應管を液態空氣に浸して，電子衝撃に依つてガスの吸着層の存在せぬことを確め，これに水素を導入して白金板に吸着せしめ後排出する．

低速電子衝撃實驗を行つて水素導入後の排氣狀態をみるに，第七圖に表はされる如く導入前後何れの場合にも殆んど脱離を認め得ない．

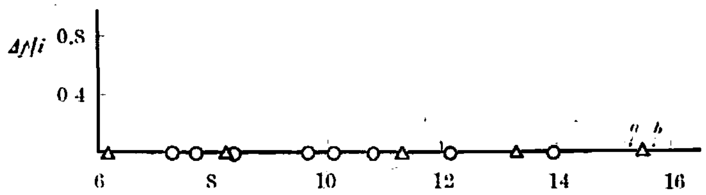


Fig. 7

尙，分子狀水素のガラス管壁への吸着をみる爲に，電子衝撃を行ふ前に，反應管 A を浸してあつた液態空氣を取り去つて，水素分子が反應管壁に吸着してゐて，常溫になると蒸發するか否かをピラニゲージを用ひて測定したが，反應管より液態空氣を撤去しても殆んどガスの脱離が認められず，水素分子はガラス管壁に吸着しないことが判つた．[8)]

以上の實驗結果を綜合すれば次の如くである．

I. 反應管を常溫に於て實驗する場合．

器壁排氣處理 { A 反應管壁を 250° に數時間加熱して排氣した時．
B 反應管壁を 350° 以上に加熱し數時間排氣を行つた時．

II. 反應管を液態空氣に浸して實驗する場合．

器壁排氣處理 { A 反應管壁を 200° 附近に加熱する時．
B 反應管壁を 350° 附近に加熱する時．

尙四つの場合に就て，10V 附近の電子衝撃による白金板上吸着水素の脱離の模様を第一表に示す．

8) 本實驗事實は Langmuir によつて確められてゐる; I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 1310 (1912).

第 一 表

排氣處理 ＼ 器壁・實驗條件	I (器壁：常温)	II (器壁：液態空氣)
A (250°C 以下)	10V 附近に脱離の極大を生ず	10V 附近に極大を生ず
B (350°C 以上)	殆んど脱離せず	脱離せず

考 察

以上の實驗に於て第一に考察すべき事實は，電子衝撃に依つて白金板の表面を綺麗に排氣した場合に，これに水素を接觸させると吸着が起るか否かと云ふことである．

從來白金―水素系に就て吸着實驗[9]が行はれ，物理的吸着及び活性化吸着が起る事實が觀察せられたが，多くは白金黒が用ひられて本實驗の如く白金板を用ひた例はない．

然し本實驗に於て IA, IIA, の實驗例が示す如く，白金板に吸着してゐる他のガスを適當な方法によつて取り去り，低速電子衝撃に依つてはガスが殆んど出ぬ様な狀態にした後，これに水素を液態空氣のトラツプを通じ又は反應管を液態空氣に浸した狀態で導入すると，低速電子衝撃によつて氣體の脱離が起る．接觸させた水素は $CaCl_2$ 及び P_2O_5 に長時間接觸させて充分に脱水したもので，前記の如く液態空氣を通じて或は反應管を液態空氣の中に浸して白金に接觸させたから，水等の他の蒸氣の白金板への吸着は充分防ぐことが出來る．且つ IB, IIB, の實驗に於ても同一水素が用ひられたから他のガスが混在せぬことは明らかである．器壁に吸着してゐると考へられる氣體に就ては，その脱離曲線は b 曲線で表はされる．器壁の吸着ガスが水素の導入の場合の蒸發は，器壁熱處理及び液態空氣による凍結によつて極力防止したので無視し得ると考へられる．これは IA, IIA の實驗經過から明らかである．随つて 10V 附近に於ける脱離氣體は吸着水素によるものと考へられる．液態空氣の温度から常温迄の範圍で金屬板狀の白金に水素の吸着が起る．

然るに實驗 IB 及 IIB に於ては，電子衝撃を白金板に加へても殆んどガスの脱離を見ない．この際の白金板の熱處理は，他の場合（低速電子衝撃に依つて水素の脱離を認め得る場合）と同様で，300V に加速した電子電流 (10 mA～15 mA) に依つて，衝撃を加へて板を赤熱して排氣したのであるから，白金表面の性質が他の場合と大なる變化を生じたとは考へられない．即ち白金表面の吸着力が弱つて，水素を吸着し難くなつたとは考へられない．

本實驗例に於ける操作に於て他の例と異なる點は，ガラス管壁を 350°C 以上に熱處理した點にある．Langmuir[10] は彼の有名な實驗に於て「適當に熱處理したガラス管壁に原子狀水素

9) E. B. Maxted and N. Hassid, *J. Chem. Soc.*, 3313 (1931); H. S. Taylor and G. Kistiakowsky, *Z. physik. Chem.*, 125, 341 (1927).

10) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 1310 (1912).

が完全に吸着して，所謂“Clean up 效果”を生ずる」ことを見出した．本實驗に於ても反應管壁を350°以上に加熱するから，ガラス管壁が Clean up 效果を起す狀態になつてゐると考へられる．

從つてピラニゲージにガスの脱離が感じないのは，低速電子衝擊によつて水素の脱離が生じないのではなく，ガラス管壁に吸着する樣な狀態に於て水素が脱離するものと考へられる．IIB の實驗例に示した樣に，分子狀の水素は 350°C 以上に熱處理したガラス管壁に吸着しない．隨つて脱離してくる水素は原子狀であることが想像出來る．

前記實驗の四つの場合，即ち IA, IB, IIA 及 IIB に於て，I II 何れに於ても B の場合は悉く Clean up 效果が生じて，低速電子衝擊に依つて脱離する原子狀水素は二極管 A の管壁に吸着する．

A の場合には器壁は他のガス（主として水の層）に依つて蔽れてゐるので Clean up 效果は起らず，原子狀水素は再結合してピラニゲージに集る．隨つて 10V 附近に極大を生ずる．

IA の場合の如く管壁を常溫に保つ場合には，器壁より他のガスの蒸發は防ぎ得ないので，水素のみを吸着した白金板を得ることは出來ない．隨つて第四圖に於て a 曲線は 12V 附近より b 曲線に沿つて上昇するのが見られる．

IIA の如く管壁が液態空氣に浸されてゐる場合は，器壁に吸着してゐる他のガスは液態空氣に依つて完全に凍結せられ，その蒸氣壓も非常に少となり，白金表面はこれによつて汚染せられることもなく，非常に綺麗な面を得ることが出來る．而も器壁は Clean up 效果を生じないから，低速電子衝擊による吸着水素の脱離量の測定には最適の條件を示す．この方法によつて解離確率曲線を求めることが出來る．

次に表面に吸着してゐるガスの脱離の機構に就て考へねばならぬ．電子が分子或は原子と衝突する際の相互作用は次の如く分類出來る[11]．

- 衝突
  - 彈性的
  - 非彈性的
    - 電離作用
    - 勵起作用
      - 振動廻轉の勵起
      - 電子狀態の勵起

かゝる相互作用の結果として吸着ガスの脱離が生ずる．何れの現象が脱離の原因となるか次に考察を加へる．

電子が水素原子又は分子に彈性衝突する場合に，水素原子の質量は電子の 1800 倍であるから，單なる彈性衝突によつて運動量の交換のみを考へるときには，かゝる低速電子衝擊に於ては水素分子の廻轉の量子段階を一量子高めるにも充分でない[12]．從つて單なる彈性衝突は脱

11) Mott and Massey, *The Theory of Atomic Collision* (Oxford 1933).
12) J. Franck und P. Jordan, *Anregung von Quantensprüngen durch Stösse*, 255 頁.

離の原因とはなり得ない．脱離の機構は非彈性的な衝突に求められねばならぬ．

分子の內部運動の勵起に就ては，H. Ramien[13] によつて低速電子の飛行のエネルギーが水素分子の廻轉，振動のエネルギーに變ることが報告せられてゐるが，衝擊電子が分子の電子系に擴動を生じて，核の振動を生ずるに至るので，衝擊電子が分子の電子系に與へる擴動の大なる程，エネルギー移行の確率が大になる．從つて電子の速度の遲い方が有效である．水素分子の實驗に於ても，7V 以下電子速度の小なる程有效に作用してゐる．從つて本實驗の場合は振動廻轉の勵起が脫離の原因と考へることは出來ない．

脫離現象は電子衝擊による吸着氣體の電子構造狀態の勵起に關聯してゐるものと考へられる．實驗 IIA に於て得た脫離曲線(第六圖 a)が示す如く，脫離曲線は非常に幅の狹い極大を表す．これの直接の原因となる電子構造狀態の勵起は，Seeliger の定義した勵起函數[14] (Anregungsfunktion) が幅の狹い極大を示す性質のものでなければならぬ．尙脫離が起る爲には，單なる勵起ではなしに，勵起生成物が運動のエネルギーを有する性質のものであることが必要である．

原子狀水素の電子衝擊による勵起は 10V 附近より始り，その勵起函數も相當幅の廣いものと考へられるし，勵起生成物が勵起のエネルギーを運動のエネルギーに變へると[15]は考へられない．隨つて吸着水素原子が低速電子衝擊によつて脫離するとは考へられない．

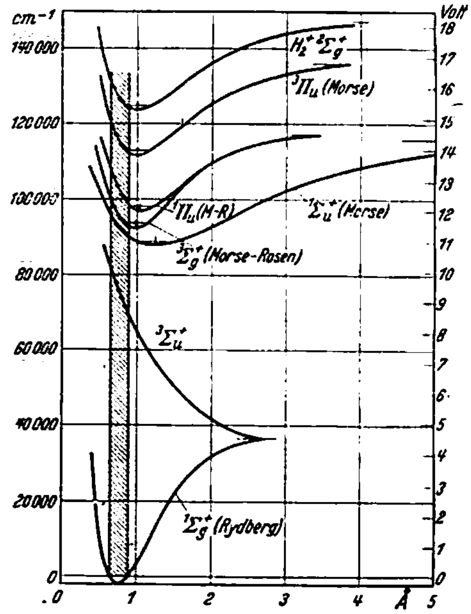


Fig. 8. The potential curve of H_2 molecule (from Sponer *Molekülspektren*)

水素分子の電子構造狀態は一重項系 (Singlet system) 及三重項系 (Triplet system) の二つから成つてゐる．第八圖[16]は水素分子のエネルギー曲線を示す．

一般に分子或は原子が電子と衝突してその電子構造狀態が勵起する際に，一重項狀態→三重項狀態の轉移は一重項狀態 → 一重項狀態轉移に比して，その勵起函數の極大の幅が非常に狹い[17]．この事實は Hg 及 He 等の勵起函數に就

13) H. Ramien, *Z. Physik*, **70**, 353 (1931).

14) R. Seeliger, *Ann. Physik*, **59**, 613 (1919); *Physik. Z.*, **25**, 56 (1924).

15) J. Franck und H. Levi, *Z. physik. Chem.* [B], **27**, 409 (1934).

16) Sponer, *Molekülspektren, II* (Springer 1935) 372 頁.

17) W. Finkelnburg, *Z. Physik*, **66**, 345 (1930).

よく知られてゐる[18),19)]. 水素分子の $^1\Sigma_g \rightarrow {}^3\Sigma_g$ 勵起に關して古く Gehrcke 及 Lau[20)] の實驗結果に於ても同様な事實が知られてゐる.

この現象の起る原因の説明としては, 分子或は原子の價電子と衝撃電子の交換が起るものと考へて, 古典論的に, 電子の交換が起るには相當の時間が要することに基因するとせられてゐる[21)]. 尚 Penny[22)] は波動論の立場よりこれを説明した.

斯る電子交換の考へを基として, H. S. W. Massey 及 C. B. O. Mohr[6)] は電子衝撃による水素分子の $^1\Sigma_g \rightarrow {}^3\Sigma_u$ 勵起の轉移確率を波動力學を用ひて計算した. 彼等の理論勵起函數は幅の狭い極大を表してゐる. 併しこの勵起函數は未だ實驗的[23)]に求められてゐない.

$^1\Sigma_g \rightarrow {}^3\Sigma_u$ 轉移の勵起電壓の測定[24)]は古く行はれ, その測定値は 11～11.5V とせられてゐるが最近のスペクトル研究[25)]よりすれば大に過ぎる. 9V～10V 附近が正しいものと考へられる.

著者の得た脱離曲線(第六圖 a)は Massey 及 Mohr の電子衝撃に於ける水素分子の $^1\Sigma_g \rightarrow {}^3\Sigma_u$ 轉移の理論勵起函數より更に幅の狭い極大を示し, その勵起電壓は 8V 附近である. 尚その脱離生成物は原子狀水素であることを Cleun up 效果より實驗的に確證し得た.

以上の事實よりして低速電子衝撃による吸着水素の脱離は吸着層に $^1\Sigma_g$ 狀態の分子が存在して, これが電子衝撃の結果, $^3\Sigma_u$ 狀態に勵起して高速度の水素原子に解離する爲, 吸着層を脱離するものと思はれる. この考へよりすれば脱離の機構を容易に説明出來る.

勵起電壓が低いことは吸着による電子構造狀態の偏倚と考へられるが, 電極構造, 電子初速度等の問題があるから, 實驗の精密度を更に高めなければその攝動を確定出來ない.

この結論より當然の歸結として, 分子狀 $^1\Sigma_g$ 狀態の水素が表面に吸着してゐるから, 更に衝撃電子を加速すれば, 高次の三重項への勵起, 及び

$$H_2(^1\Sigma_g) \rightarrow H+H^+ + (\text{運動のエネルギー})$$
$$\rightarrow H^+ + H^+ + (\text{運動のエネルギー})$$

に於ても脱離曲線に極大を生ずる筈であるが, この點に關しても實驗的に確認し得た. これに就ては次に發表する豫定である.

---

18) W. Schaffernicht, *Z. Physik*, **62**, 106 (1930).
19) W. Hanle, *Z. Physik*, **56**, 94 (1929); *Z. Physik*, **65**, 512 (1930).
20) E. Gehrcke und E. Lau, *Ber. Berl. Akad.*, 24, 242 (1923); *Ann. Physik*, **76**, 673, (1925).
21) H. Beutler und W. Eisenschimmel, *Z. physik. Chem.*, **10**, 89 (1930).
22) W. G. Penny, *Phys. Rev.*, **39**, 467 (1932).
23) R. W. Whiddington and H. Jones, *Phil. Mag.*, **6**, 889 (1923).
この實驗に於て勵起函數が求められたが, 實驗方法に缺陷がある. 即ち電子エネルギー損失の測定に當って非偏方向電子のエネルギーのみが測定せられてゐる.
24) A. L. Hughes and A. M. Skellett, *Phys. Rev.*, **30**, 11 (1927); G. Glockler, G. M. Baxter and R. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 58 (1927).
25) H. M. James, A. S. Coolidge and R. D. Present, *J. Chem. Phys.*, **4**, 187 (1936).

要　　約

1. 白金板上に水素を液態空氣の溫度から常溫附近で吸着實驗を行つた.
2. 低速電子衝擊(7V～12V)を行つて電子速度に對する吸着水素の脫離の樣子を見た.
3. 吸着水素は分子狀で而もその電子構造狀態は $^1\Sigma_g$ であることが判つた.
4. 脫離する水素は原子狀であることを Clean up 效果より決定出來た.
5. 脫離の機構は電子衝擊によつて水素分子の $^1\Sigma_g \rightarrow {}^3\Sigma_u$ 轉移の時に, 高速度原子を生ずることによる.
6. 脫離曲線は Massey-Mohr の理論解離曲線より更に幅の狹い極大を示し, (第六圖 α 曲線) その勵起電壓は 8V 附近である.

終りに臨み本實驗を行ふに當り, 終始御懇篤なる御指導を賜はつた堀場先生に厚く感謝致します.

尙本研究は文部省科學研究費の一部を使用したものである.

京都帝國大學理學部
物理化學研究室

(昭和17年6月1日受領)

THE DESORPTION OF THE ADSORBED GASES BY THE IMPACT OF SLOW ELECTRONS. (I)

The Desorption of the Adsorbed Hydrogen on a Platinum Plate by the Impact of Slow Electrons. (I)

By YOSIOKI ISIKAWA.

(Abstract)

Hydrogen merits special consideration with its state on the surface of a metal. The present author investigated the adsorbed state of the gas by measuring the amount of the desorption by slow electron impact as the function of electron velocity.

Apparatus and Procedure: The apparatus used was a diode A, (*see* Fig. 1) whose anode and cathode were a platinum plate P and an oxide coated filament respectively. Being fully outgassed, it was protected with liquid air. Pure hydrogen was passed over the platinum plate and adsorbed on it. After evacuation, slow electrons were emitted by the application of voltage on the both electrodes and allowed to collide with the hydrogen adsorbed on the platinum plate. The gas desorbed by this impact was gathered in a Pirani gauge B of 10^{-6} mm. Hg. sensibility by means of a small mercury pump C and then its amount was measured. At the same time, the electronic current of impacting electrons was also measured by means of a microammeter. The voltage was variable in the range from 6 to 50 V; the electronic current was $100\,\mu$—$500\,\mu$.

From the pressure increase Δp for 3 minutes and the electronic current i for varying voltage the relation was obtained between $\Delta p/i$ and V which is shown in the figure. Δp and i are the deflection of the galvanometer represented by centimeters and milliamperes respectively.

Experimental Results: The outgassing heat treatment previous to the reaction produces varying results.

I. Experiments with the diode at room temperature.

Pretreatment: **A.** The case when the diode was heated for several hours at 250° and outgassed.

B. The case when the wall of the diode was heated above 350° and outgassed.

Without such treatments the experiments can not be carried out, because otherwise other gases are desorbed from the wall.

II. Experiments with the diode immersed in liquid air.

Pretreatment: **A.** The case of the diode heated to about 200°.

B. The case of the diode heated above 350°.

In each experiment, the platinum plate being heated to redness by the bombardment with

electrons of several milliamperes at 300 V the absorbed or adsorbed gases were outgassed.

The relations $\Delta p/i$ in the experiments **IA**, **IB**, **IIA** and **IIB** are shown in Fig. 4, 5, 6, and 7 respectively.

In the figures curve *a* is the case of the electron impact upon the adsorbed hydrogen on the platinum plate in the diode, which was prepared by evacuating after several hours' contact of the platinum plate with hydrogen. Curve *b* is the state of outgassing by the electron impact on the surface free from hydrogen before introducing hydrogen into the diode.

In the B case of the both experiments, *i.e.*, when the wall of the diode is heated above 350° and outgassed, the desorption of hydrogen is not observed. On the contrary, in the A case, *i.e.*, when the wall of the diode is heated below 250° and outgassed, a considerably sharp maximum is shown in the desorption curve in the neighbourhood of 10 V.

Discussion: The experimental results present two cases, namely the case when a maximum is observed in the neighbourhood of 10 V in the desorption curve and the case when no maximum is observed, *i.e.*, no desorption of the gas takes place. As the outgassing treatment of the platinum plate is the same in each experiment, it is presumed that the adsorptive force of the plate is not changed by its treatment.

The fact that the desorption of the gas is not observed when the wall of the diode is preheated above 350° should be ascribed to the property of the wall itself. Langmuir found the "clean up effect", the phenomenon that atomic hydrogen is completely adsorbed on the glass wall properly heated. In the present experiment, the presumption that the hydrogen desorbed by electron impact is atomic is not in contradiction to the above fact.

The desorption of the adsorbed gas requires some kinetic energy to overpower the adsorptive force. It is experimentally clear that impulse that a slow electron gives to a molecule or an atom by its elastic collision with the partner is too small to bring forth desorption. It is a characteristic of an electron that it is able to excite the internal energy state of its collision partner, especially an electronic state. If hydrogen is adsorbed in a molecular state, the collision first brings forth the ${}^1\Sigma_g \rightarrow {}^3\Sigma_u$ transition which results in the dissociation of the adsorbed molecule.

In the case of Fig. 6, the clean up effect and any hindrance by the evaporation of other gases can not be observed, and so the experimental condition is adequate. The atom produced by the dissociation due to a collision is to have large kinetic energy. Accordingly, it easily overpowers the adsorptive force. Hence the desorbed amount may suggest the tendency of the dissociation probability curve. The experimental results show that the desorption begins to take place in the neighbourhood of 8 V, and that it reaches a maximum at about 10 V and then rapidly fades away until it approaches zero at 12 V.

The desorption probability curve obtained by Massey-Mohr is nearly similar to that of the present experiment: such a sharp maximum is seen only in the collision phenomenon due to the electron exchange on impact.

It is concluded that the stable molecular hydrogen exists on the surface of platinum in the ${}^1\Sigma_g$ ground state.

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University.

(*June, 1, 1942*)