

低速電子衝撃による吸着氣體の脱離 (第2報)

白金板上に吸着せる水素の電子衝撃による脱離 (其の二)

石 川 義 興

觸媒作用の研究上、金屬表面の吸着氣體の状態を知ることは興味ある問題である。これが探究の一方法として、著者は既に第一報¹⁾に於て、白金板上の吸着水素に低速電子 (7 V~12 V) を衝撃して吸着水素の脱離する模様を視た。

其の結果より、低速電子と吸着水素の非弾性衝突の際、脱離現象は吸着水素分子の電子構造状態の勵起に基くことが明瞭になり、脱離の生ずる機構を次の如く論じた。^{1) 2)} 即ち基底電子構造状態を有する吸着水素分子が低速電子と非弾性的に衝突して、電子構造状態を $^3\Sigma_u$ 状態に勵起する爲に高速度原子に解離する。この際生ずる水素原子は大なる運動のエネルギーを持つから容易に金屬の吸着力に打ち勝つて中性原子狀に脱離する。一般に低速電子衝撃による吸着水素分子の脱離現象は、電子と吸着分子の相互作用に依り生ずる種々の現象中、特に電子構造状態の勵起に關聯するものと考へられる。

水素分子の電子構造状態に關しては、波動力學の見事な應用に依つて、その電子構造状態の意義が鮮明にせられ、一重項及び三重項の兩系に屬する各電子項の数値も正確に計算せられてゐる。³⁾ 更に分光學的研究の進歩は帶狀スペクトル分析より、水素分子の電子項の系列及び電子項の数値を實驗的に決定し得た。⁴⁾ この實驗値が量子力學よりする理論値と鮮な一致を示して、水素分子の電子構造状態を確定することが出來た。尙、電子衝撃實驗による氣相水素分子の電子構造状態の研究⁵⁾ も分光學的研究と一致した結果を示してゐる。

併し此等の實驗は悉く氣相系分子に就て行はれ、吸着層分子を對象とするものは殆んど例を見ない。氣體が金屬表面に吸着した場合に、その電子構造状態が氣相系のものに比して攝動を蒙ることが想像せられてゐる。⁶⁾

従つて吸着層の水素の電子項の数値は氣相系のそれと偏倚を生じてゐると考へられる。吸着層の水素分子の勵起電壓を測定して氣相水素の勵起電壓に比較すれば、電子項の偏倚を知り

1) 石川義興, 本誌, 16, 86 (1942).

2) H. M. James, R. Coolidge and R. Present, *J. Chem. Phys.*, 4, 187 (1936). etc.

3) W. Weizel, Bandenspektren, *Handbuch d. Exp. Physik*, Erg. Bd. I, (1931) 236.

4) W. De Groot u. F. M. Pennig, *Anregung von Quantensprüngen durch Stöße*, *Handbuch d. Physik*, Bd. XXIII/1 (1933) 23.

5) A. Sherman and H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2661 (1932).

得るから吸着が水素分子の電子構造状態に及ぼす攝動の程度を決定出来る。この方面より、氣體の金屬表面に於ける吸着状態を覗ふことが出来る。

本實驗方法に依れば、吸着水素の凡ての電子構造状態の勵起電壓に就て知ることを得ないが、その状態への勵起が吸着水素の脱離を生ずる電子構造状態の勵起電壓及び勵起函数を知り得る。随つてこの電壓を氣相水素分子の勵起電壓と比較して、その偏倚より氣體の吸着状態を知り得るのみならず、水素分子に属する多くの電子構造状態中、何れの電子構造状態への勵起が吸着水素の脱離の原因となり得るかを確定する事が出来る。更に勵起電子項と脱離現象の關係を知つて、電子構造状態の勵起が吸着水素の脱離を生ずる機構を探究することが出来る。

装置及び方法

装置は第一報¹⁾に於けるものと同一で、主要な部分は二極真空管、小型水銀ポンプ及びピラニゲージより成る。

二極真空管の陽極は白金板にて作り、その大きさは約 1 cm^2 である。陰極として酸化物被覆纖維條を用ひた。小型水銀ポンプは電熱によつて加熱し、白金板より電子衝擊によつて脱離した氣體をピラニゲージに送る働きをする。

ピラニゲージは感度 10^{-6} mm. Hg. に於て使用し、必要に應じて電流計の分路を變じて、 $3 \times 10^{-7}\text{ mm. Hg.}$ に感度を高めて電流計の振れより脱離氣體量を測定した。

用ひた水素は苛性曹達の水溶液を電解して製し、五酸化磷、鹽化カルシウムにて充分乾燥し、微量の酸素は白金アスピートの赤熱によつて除去した。

排 氣

第一報¹⁾に於て詳細に述べた如く二極真空管の管壁の加熱排氣が不充分であると、管壁に吸着してゐる氣體(主として水分子)が蒸發して直ちに陽極の白金板を蔽ふ。随つて水素のみを吸着した白金面を得ることが出来ない。この場合、二極管の管壁を 350°C 以上に加熱して管壁に吸着してゐる水の層を除去しその蒸發を防ぐと、水素を吸着した白金面を得ることが出来るが、電子衝擊の結果原子狀水素が脱離すると原子狀水素は完全に二極管の管壁に吸着して、外觀的には白金板より水素の脱離が起らぬ様に見える。即ち Clean up 効果²⁾が生ずる。

著者は Clean up 効果を起さず且つ管壁より水分子の蒸發も生じない状態を得る爲に、反應管の管壁を 200°C 附近に加熱排氣して、水の吸着層の大半を除去した後、反應管を液態空氣

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

に浸した。同時に陽極白金面に 300 V に加速した電子電流 (10 mA) の衝撃を加へて赤熱して吸蔵及び吸着ガスを排氣した。

以上の排氣處理の結果、80 V 以下に加速した電子電流の衝撃に依つて殆んど氣體が脱離しない吸着層のない綺麗な白金面を得る事が出来る。これに水素を壓力數種程度導入すると水素のみを吸着した白金面を得る事が出来る。この吸着水素に低速電子衝撃を加へると原子狀水素を脱離するが、二極管の管壁に他の氣體の吸着層が存在するので Clean up 効果を生じない。随つて原子狀水素は再結合して、ピラニゲージに集められるから、脱離水素の量を正確に測定出来る。

この場合、管壁に吸着した未知の氣體(主として水分子)は液態空氣に依つて凍結せられ、その蒸氣壓は極めて小さくなつてゐるから、之が蒸發して白金面を汚染する恐れはない。

本實驗に於て、實驗前の排氣處理は上の理由に基いて次の如く行つた。

反應管壁は 200°C 附近に數時間加熱後、これを液態空氣に浸して、之と同時に白金は 300 V に加速した電子電流 (10 mA) に依つて衝撃を加へ赤熱し、白金板上の吸着及び吸蔵氣體を排除して綺麗な白金面を得た。吸着層の存在しないことは低速電子衝撃 (6 V ~ 70 V) によつて氣體の脱離が完全に起らないことから確認出来る。

この吸着層のない白金面が得られると、之に水素壓力數種を導入して、白金板に 2 時間 ~ 12 時間接觸放置後水素を排出して、水素のみを吸着する白金面を得る事が出来る。

接觸電位差及び初速度の補正

二極管の陽極白金板と陰極鐵條の間に電池を用ひて負荷した電壓は必ずしも眞の電子の加速電壓とはならぬ。これは兩極間の接觸電位差の存在に因る補正、裝置の接續方法に基く補正、及び電子初速度による補正等の必要があるからで、斯る補正值の巧妙な測定方法⁷⁾が工夫せられてゐるが、二極管を使用時の状態に於てその補正值を求めることは困難である。

既に脱離の項に述べた如く、適當な排氣處理に依つて完全に吸着層のない白金面及び水素のみを吸着した白金面を得る事が出来たので、此等の面に就て、二極管の電流 ~ 電壓の特性曲線を測定した。特性曲線に於て水素を吸着した陽極の場合には屈折を生じる。この屈折點を水素のイオン化電壓として、之を氣相水素分子のイオン化電壓 15.9 V と比較して、その差より補正值を得ることが出来る。この場合、吸着水素のイオン化電壓が氣相のイオン化電壓と同一と假定したが、これに就て吟味が必要である。

實驗より得た特性曲線を第一圖に示す。吸着層のない陽極白金面に關する特性曲線は直線的であるが、水素の吸着層の存在する陽極面に就てはその特性曲線は 17 V より急に屈折して

7) C. E. Oatley, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 155, 218 (1936).

ゐる。これはその點より水素分子の電離化が起つたことに基因する。従つて補正值略々 1.1 V が得られる。

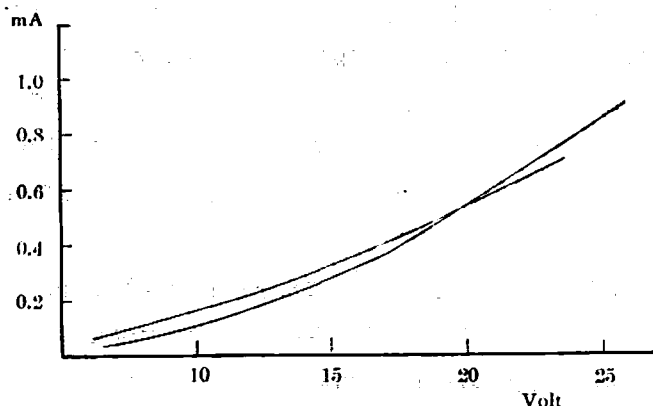


Fig. 1. The effect of the adsorbed hydrogen in producing a knick in the plate-current curve.

操 作

實驗時に當つて装置の器壁より吸着氣體の蒸發は殆んど認められないが、陰極纖條は 1000°C 附近に加熱する爲に、微量のガスの排出は免れ難い。實驗中この微量のガスの排出量が常に一定であることを確める必要がある。

従つて電子衝撃實驗を行ふ前に、纖條よりの排氣量をピラニゲージを用ひて測定して、三分間の排氣量を電流計の振れ Δp_1 より知る。

次に一定電壓に加速した電子電流 i mA を白金表面に吸着してゐる水素に衝撃し、この爲に脱離する水素の量を三分間に亘つて測定しての時の電流計の振れ Δp_2 を知る。

更に電子衝撃を行はないで、纖條よりの排氣量を三分間に亘つて測定して、電流計の振れ Δp_3 を求める。

以上の如く三回の測定を行つて、一定電壓によつて加速した電子電流 i mA の衝撃の結果、吸着層を脱離する水素の量 Δp を下の如く決定出来る。

$$\Delta p \equiv \Delta p_2 - \frac{\Delta p_1 + \Delta p_3}{2}$$

又、此の場合、一定電壓 V によつて加速せられた衝撃電子電流 i の脱離能率は $\Delta p/i$ に比例する。

實驗結果は $\Delta p/i \sim V$ との関係として表し、これより種々の結論を求めた。

實 驗 結 果

測定値に就て

實驗時に於ける、 Δp_1 、 Δp_2 、 Δp_3 及び i の時間的な變化を例示する。

第1例 衝撃電壓=12 V

時 間 (分)	電子衝撃實驗前 排氣量 A_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃實驗後 排氣量 A_3
		排氣量 A_2	衝撃電子電流 i	
0	31.16	31.20	0.14	31.23
1	31.13	31.13	0.14	31.20
2	31.06	31.08	0.14	31.11
3	29.99	31.03	0.14	31.05
排 氣 量	0.17	0.17		0.18

第2例 衝撃電壓=15 V

時 間 (分)	電子衝撃實驗前 排氣量 A_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃實驗後 排氣量 A_3
		排氣量 A_2	衝撃電子電流 i	
0	31.12	31.25	0.20	31.23
1	31.07	31.19	0.20	31.18
2	31.00	31.09	0.20	31.14
3	30.94	30.98	0.20	31.07
	0.18	0.27		0.16

第3例 衝撃電壓=19 V

時 間 (分)	電子衝撃實驗前 排氣量 A_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃實驗後 排氣量 A_3
		排氣量 A_2	衝撃電子電流 i	
0	31.16	31.15	0.28	31.08
1	31.10	31.13	0.29	31.00
2	31.04	31.03	0.29	30.94
3	31.98	30.97	0.29	30.88
	0.18	0.18		0.20

第4例 衝撃電壓=31.1 V

時 間 (分)	電子衝撃實驗前 排氣量 A_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃實驗後 排氣量 A_3
		排氣量 A_2	衝撃電子電流 i	
0	29.07	29.07	0.335	29.04
1	29.00	29.00	0.335	28.99
2	28.89	28.91	0.325	28.86
3	28.77	28.78	0.325	28.75
	0.30	0.29		0.29

第5例 衝撃電圧=37.6 V

時 間 (分)	電子衝撃実験前 排気量 Δp_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃実験後 排気量 Δp_3
		排気量 Δp_2	衝撃電子電流 i	
0	22.17	22.35	0.185	22.09
1	22.16	22.33	0.19	22.03
2	22.16	22.27	0.205	22.03
3	22.16	22.20	0.22	22.03
	0.01	0.15		0.01

第6例 衝撃電圧=49.2 V

時 間 (分)	電子衝撃実験前 排気量 Δp_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃実験後 排気量 Δp_3
		排気量 Δp_2	衝撃電子電流 i	
0	20.67	20.85	0.25	20.63
1	20.67	20.77	0.295	20.63
2	20.64	20.57	0.34	20.60
3	20.63	20.37	0.38	20.59
	0.04	0.48		0.04

以上の如き測定結果を、7 V より 55 V 附近迄 0.5 V 或は 1 V の間隔を置いて求め脱離量の測定を行つた。

電子衝撃による吸着水素の脱離量 Δp は前の式

$$\Delta p \equiv \Delta p_2 - \frac{\Delta p_1 + \Delta p_3}{2}$$

によつて求める事が出来る。 Δp_1 , Δp_3 は一致しない場合を生じたが、例に見る如く一致する場合のみを正確な値として採用した。

衝撃電子電流の變化は實驗中絶へず測定したが、衝撃電圧が 33 V 以下の場合には實驗中殆んど不變である。併し衝撃電圧が 33 V 以上に達すると、第5及第6例に示す如く電壓の値が一定であるに拘らず、衝撃電子電流は測定時間中に漸次増大する。随て i の値としては3分間の電子電流の平均をとつて之を定めた。

以上の方法で Δp 及び i を測定した後、 $\Delta p/i$ を計算して、衝撃電圧 V に對する $\Delta p/i$ の變化の様態を圖示した。(第二圖)

脱離曲線

第二圖に見る如く 8 V ~ 51 V の間に六箇の極大を脱離曲線に生じる。8 ~ 12 V の間に生ずる極大は既報¹⁾の $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$ 勵起に依るものである。何れの極大に於ても、極大の始まる電壓は吸着水素と衝撃電子の相互作用の勵起電壓と考へられ、この相互作用の結果吸着水素の脱離を生ずる。この極大の幅の狭いことは鋭い共鳴現象の存在を豫想させるし又極大の高さは

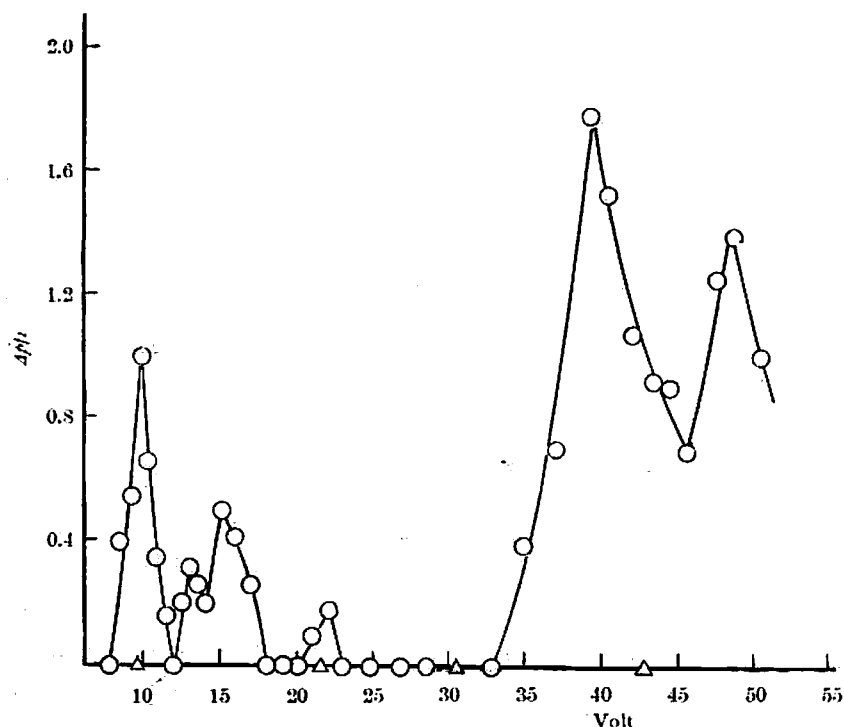


Fig. 2. ○ the desorption curve of the adsorbed hydrogen by the electron impact.
△ non-presence of adsorbed films probed by electron impact.

脱離能率即ち電子構造状態の勵起の確率を示す。第一、第五及第六極大は可成大きく表はれ、これに反して第二、第三は小さく殊に第四極大は非常に小さく表はれてゐる。

第三圖は反應管壁を 350°C 以上に數時間加熱排氣した後、二極管壁を液態空氣中に浸して、前實驗と同様に吸着水素の脱離實驗を行つた場合の結果を示す。電子衝撃を行つても吸着気体の脱離が見られない、之は Clean up 効果によつて脱離水素が器壁に完全に吸着せられるものと考へられ、随つて $8\text{V}\sim 20\text{V}$ の範圍の加速電子電流の衝撃によつて脱離する水素は原子状であることが判る(第一報參照)。

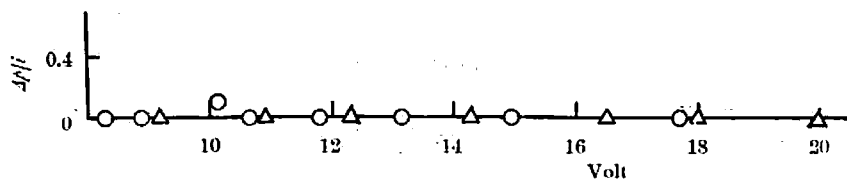


Fig. 3.

衝撃電子電流の變化

一定電壓に加速した電子による衝撃實驗に於て、測定時間(3分間)中の衝撃電子電流 i の變動を視た。

第四圖は 32V 以下の加速電壓の衝撃電子電流の脱離測定中の變動を表したもので、この場

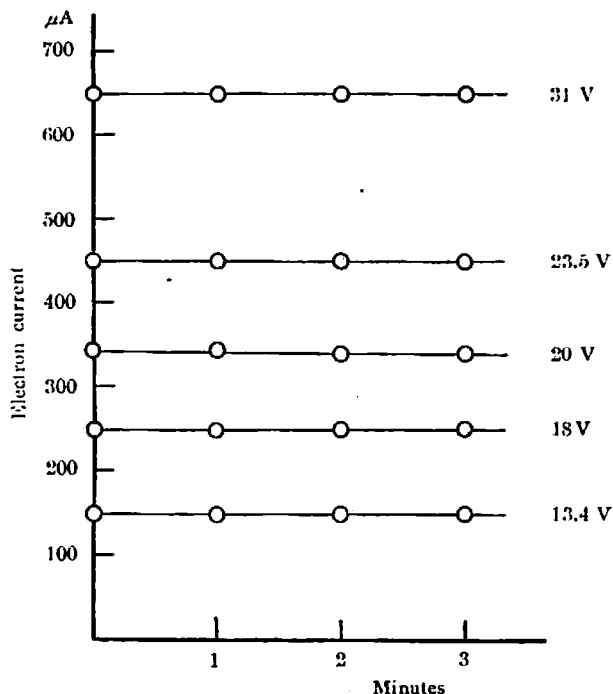


Fig. 4. Variation of impacting electron current with plate voltage.

合には變動を生じない。

第五圖は 32 V 以上に加速した電子電流を白金表面の吸着水素に衝撃する場合で、脱離測定中に電子電流は漸次増大する。この電子電流の増加する現象は電子電流の量に無関係で、衝撃電圧のみに関係する。即ち衝撃電圧が 32 V を境として、電子電流は 32 V 以上の時は漸増し、32 V 以下の場合是一定である。

以上の實驗は水素の吸着層を有する白金板に就て試みたが、第六圖は吸着層を排除した白金面に就て、同様に電子電流の變動を視た。30 V 以上に加速した電子電流を衝撃してもその電子電流が測定時間中殆んど變動しない。又ガスの脱離も認められない。

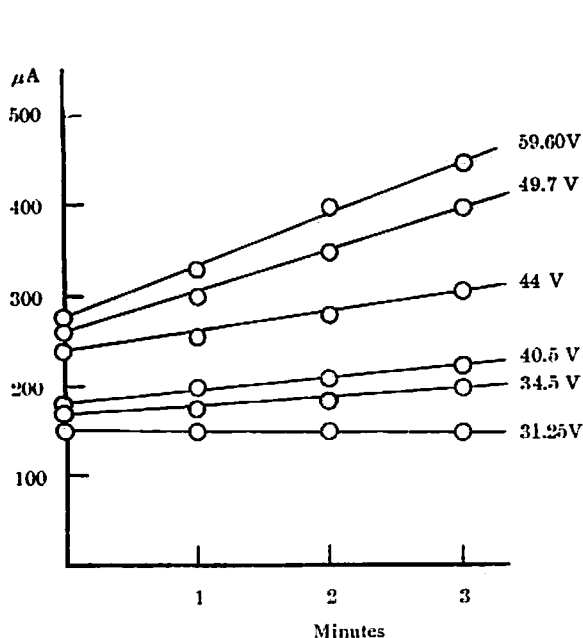


Fig. 5.

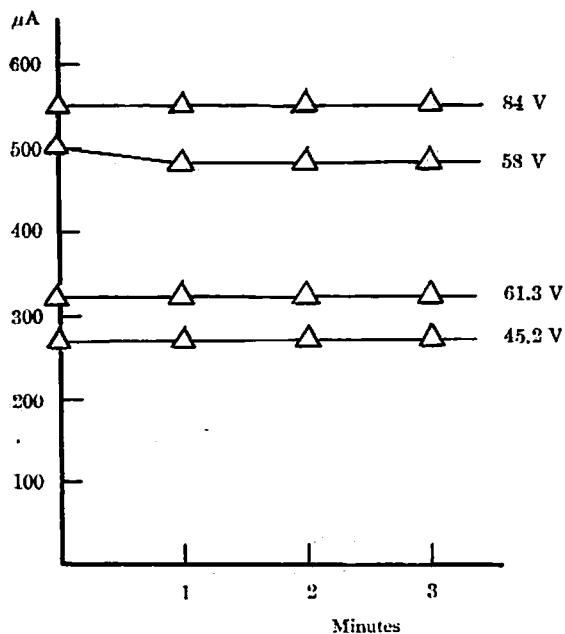


Fig. 6.

吸着層の状態

電子衝撃実験に於ける脱離曲線の極大の高さは電子構造状態の勵起確率によつて定まるのみならず、又白金表面に吸着してゐる水素分子の表面密度に關係する。電子加速電壓 34 V~51 V の範圍に於て脱離實驗を行ひ、表面吸着密度を異にする場合に於ける脱離曲線の關係を求めて、第七圖に示す。

第七圖に於て *a* 曲線は 6 V より連續實驗を行つた場合の第五、第六極大の様様を示す。

b 曲線は 34 V~51 V の衝撃實驗を行ふ前に更に水素を壓力數極程度裝置に導入して數時間放置後排氣して、水素の新しい吸着層に對して 30 V 附近より電子衝撃による脱離實驗を行ひ、脱離曲線を測定した。極大の位置は殆んど不變であるが、その脱離曲線の高さに差異を生ずる。

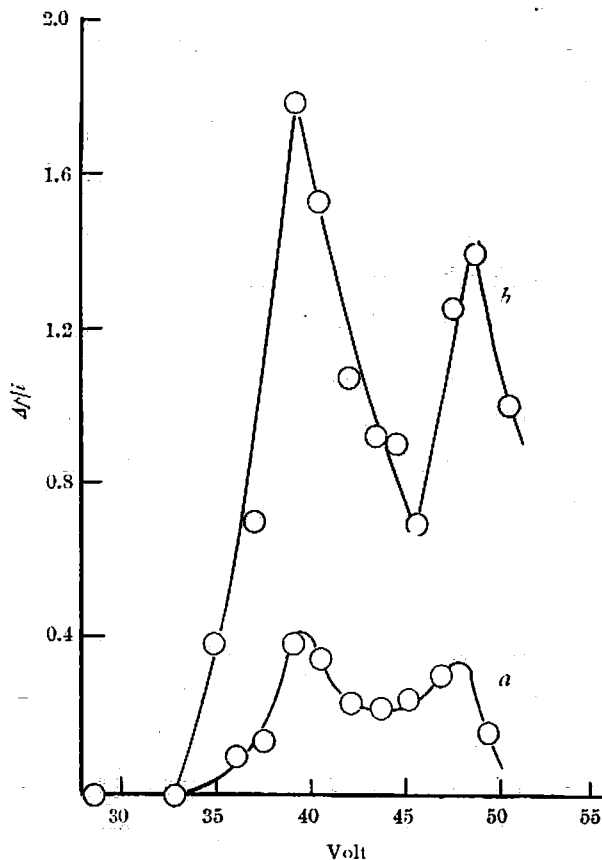


Fig. 7. The effect of the surface density of the adsorbed hydrogen on the desorption efficiency.

考 察

本實驗に於て、電子衝撃を加へる白金面は水素のみを吸着したものでなければならぬ。他の吸着氣體が存在すると電子衝撃の結果、その氣體が脱離するのみならず、屢々白金表面が完全に他の吸着氣體に蔽はれて、水素を導入しても水素の吸着を妨げ、又水素を全く吸着しない。

著者は特にこの點に留意して、既に述べた如く高速度電子衝撃によつて、吸着、吸着氣體の排除を行つて水素のみを吸着する面を得ることが出來た。この場合二極管々壁の吸着氣體の加熱排氣も同時に行はねばならぬ。吸着氣體の排除が不充分の時は、管壁より蒸發して白金板に吸着するからである。併し管壁を 350°C 以上に加熱排氣する時は管壁の吸着層が除去せられる爲に原子狀水素が管壁に吸着する所謂 Clean up の現象を生ずる。著者は管壁を 200°C 附近に加熱して吸着氣體の大部分を除去した後、二極管を液體空氣中に浸して、管壁の吸着氣體を凍結して、その蒸氣壓を極度に小さくして、白金面へこれが蒸發して吸着するのを防いだ。

この方法に依れば水素のみが吸着した白金面が得られ、しかも二極管壁は Clean up 現象をおこさぬ状態が得られる。この状態に於ける衝撃実験結果は第三圖に示す。圖に示す如く低速電子衝撃 (7~55 V) の結果、脱離曲線に六箇の極大を生じた。

二極真空管内の實驗時の真空度は 10^{-6} mm. Hg. 程度であるから、電子の平均自由行程が數百米に達する。電子の陰陽兩極間數耗間の飛程に於ける氣體分子との衝突は無視し得る。随つて電子と氣體との衝突現象は白金面に於てのみ起る。

電子構造状態の勵起と脱離現象

吸着水素と電子の衝突の際にその相互作用に依つて生ずる現象を氣相の場合と聯關して、現象論的に考察を加へて見よう。

白金表面に吸着してゐる水素に電子が衝突する時、電子速度が一定の大きさに達すると水素が分子狀及原子狀何れの場合に於ても勵起する。この勵起状態は Bohr の量子條件に依つて規定せられた一定エネルギー状態のみが許容せられるから、電子速度の小なる時には弾性衝突を生ずるに過ぎない。此場合電子質量は水素原子の $\frac{1}{1800}$ に過ぎないから、電子が相手の吸着原子或は分子に與へる運動のエネルギーは極めて小さい。従つて弾性衝突は水素原子或は分子を吸着状態より脱離させることは出来ない。

衝撃電子の速度が増加して、電子の運動のエネルギーが少くとも、原子或は分子の基底状態とその上の最低勵起状態のエネルギーの差に等しくなると非弾性衝突が生ずる。

分子の場合は分子の廻轉、振動及び電子構造状態の勵起が生ずるが、原子の場合は電子構造状態の勵起のみが生ずる。分子の内部運動即ち廻轉、振動状態の勵起が脱離の原因にならぬことは既に第一報⁸⁾に於て述べた。

電子速度が一定共鳴電壓に達すると原子或は分子と非弾性衝突の結果、電子エネルギーが電子構造状態の勵起エネルギーに移行して、吸着原子或は分子は基底状態より勵起量子状態に勵起する。

以上の勵起現象は氣相に於ける場合と全く同様に吸着層に於て生ずるものと考へられる。併し吸着層に於ては一般に吸着氣體は攝動⁹⁾を受けてゐると想像せられるから、その共鳴電壓も氣相分子に比して偏倚を生ずる筈である。又勵起分子或は原子はその勵起エネルギーを光として放出するが、吸着層に於ては勵起エネルギーを白金面に奪はれて脱活性現象が起ることも考へられる。

吸着層に於ける勵起水素分子或は原子がその勵起エネルギーを白金面に脱活性されない場合は、當然そのエネルギーを光のエネルギーとして放出して基底状態に戻る。勵起エネルギーが悉く光のエネルギーとして放出せられる場合には、勵起エネルギーが運動のエネルギーに

8) 石川義興, 前出 (1).

9) A. Sherman and H. Eyring, 前出 (5).

變換する過程を生じないから吸着氣體の脱離は生じない。原子状水素が白金表面に存在する場合には上の経過を辿つて脱離を生じないことが想像出来る。

勵起吸着水素分子に關しては、その電子構造状態が攝動を受けてゐるとしても氣相の場合と同様、一重項系及び三重項系よりなることは明白である。

斯る勵起分子は白金表面に於てその勵起エネルギーを脱活性されない場合は分光學的な選擇律に従つて勵起エネルギーを光のエネルギーとして放出して帶スペクトルを生ずる。

第八圖は水素分子のエネルギー階段圖式を示してゐる。¹⁰⁾ 左側の電子項は一重項系に属するものを示し、電子項を結合してゐる矢は相當するスペクトルの存在を表はしてゐる。一重項系に属する勵起電子構造状態は Werner (圖の $C \longleftrightarrow A$)、Lyman ($B \longleftrightarrow A$) 及び Richardson (B 及び $C \longleftrightarrow B$ 及び C に結合する勵起電子項) 等の帶スペクトルを放出して基底 $1\Sigma_g$ 状態 (圖の 'A') に戻る。この間勵起エネルギーは悉く光のエネルギーとして放出せられ、勵起エネルギーが運動のエネルギーに移る過程は存在しない。随つて運動のエネルギーを有する生成物を生じないから吸着氣體は當然脱離せず吸着状態に留る。一重項系勵起水素分子は白金面より脱離せずその勵起エネルギーを白金面に傳へるか、或は光學的エネルギーとして放出して $1\Sigma_g$ 状態に戻る。

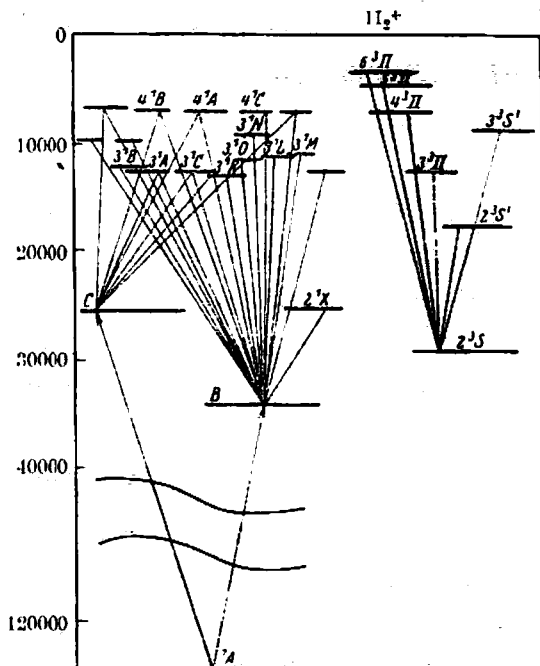


Fig. 8. Diagram showing energy levels and radiative transition for the hydrogen molecule. (from Weizel: *Bandenspektren*.)

三重項系に属する勵起水素分子は第八圖の右側の系列に随つて、その勵起エネルギーを Fulcher 帶スペクトル (圖の $2^3\Sigma$ を終項とするスペクトル) 及び連續スペクトル ($2^3\Sigma$ 即ち新記號に依れ $3\Sigma_g$ を初項として $3\Sigma_u$ を終項とするスペクトル) を放出して、 $3\Sigma_u$ 状態に戻る。 $3\Sigma_u$ 状態に於て、水素分子は高速度の水素原子に解離することは既に第一報に於て述べた。従つてこの高速度原子状水素は容易に金屬の吸着ポテンシャルに打ち勝つて脱離する。三重項系に属する勵起水素分子はその勵起エネルギーを光學的エネルギーとして放出するが、一部は運動のエネルギーに変化するから生成物は容易に吸着状態を脱離することが出来る。

以上の過程より吸着水素分子に低速電子が衝突して、その電子構造状態が勵起する場合、三

10) W. Weizel, 前出 (3).

重項系に属する電子構造状態の励起は吸着水素分子の脱離を生じ、これに反して一重項系に属する電子構造状態の励起は脱離の原因とならぬと考へられる。

一般に攝動によつて分光學的禁制が解ける場合を屢々生ずる。¹¹⁾ 水素分子スペクトルが吸着状態に於て如何なる變動を生ずるかば不明であるが、吸着水素分子が励起エネルギーの放出の際に一重項系 $\longleftrightarrow$ 三重項系の轉移 (Intercombination) を生ずることはないと考へられる。かゝる轉移が生ずる爲には電子スピンの反轉が起るか或は電子交換を伴はねばならぬからである。従つて脱離現象は三重項系への励起によつて生ずると考へられる。

三重項系電子構造状態の励起

脱離が三重項系に属する電子構造状態の励起によることは、次の二つ實驗事實から説明出来る。

第一は衝突の際の励起函数の狭いことである。

吸着水素分子は基底状態 $^1\Sigma_g$ 状態に安定に存在するから、之が電子衝擊の結果電子構造状態が三重項系へ励起する爲には、衝擊電子と分子の價電子の交換が起らねばならぬ。¹²⁾ 既に述べた如くこの電子交換が起る爲には或る時間 (共鳴時間) を必要とするから、衝擊電子の運動のエネルギーが相當する電子構造状態の励起電壓に比して餘り大きくない時のみ電子交換を生ずる。電子速度が大に過ると、電子はエネルギー交換後、その餘剰エネルギーを持つて迅速に分子の作用圏外に飛去る。従つて分光學的結果に於ても基底状態が一重項である場合、三重項への励起は電子の運動のエネルギーがその励起エネルギーに丁度充分な電子に依つて非常に強く励起せられる。従つて Seeliger の定義した励起函数は非常に幅の狭い極大を示し、一重項系への励起とその傾向を大に異にしてゐる。¹³⁾ 著者の實驗結果に於て得られた脱離曲線の極大も電子速度の變化に伴つて非常に幅の狭い極大を示し、一重項 $\rightarrow$ 三重項系への励起に基くことを豫想せしめる。

第二の實驗事實は低速電子衝擊 (7 V $\sim$ 20 V) によつて白金表面を脱離する水素が原子状であることである。先に述べた如く、二極管の管壁を 250°C 以下に排氣處理した場合は第二圖に示す如く吸着水素の脱離を生ずるが、器壁排氣處理溫度を 350°C 以上に於て行ふ場合は第三圖に示す如く衝擊電壓 7 V $\sim$ 20 V の範圍の電子衝擊に於て脱離を觀ない。この事實は既に第一報¹⁾に於て述べた如く器壁の Clean up 効果によつて脱離する原子状水素が完全に二極管壁に吸着することを示す。

この脱離原子状水素は原子状吸着水素によつて生ずると考へることは出来ない。原子の勵

11) G. Herzberg, *Molekülpektren und Molekülstruktur* (1939), 208.

12) H. Beutler und W. Eisenschimmel, *Z. physik. Chem.*, 10, 89 (1930).

13) W. Hanle, *Phys. Z.*, 30, 901 (1929).

W. Schaffernicht, *Z. Physik*, 62, 106 (1930).

W. Seiler, *ibid*, 83, 789 (1933).

H. Maier-Leibnitz, *ibid*, 95, 499 (1935).

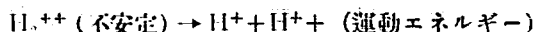
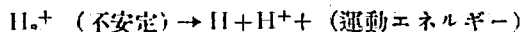
起エネルギーが原子の運動のエネルギーに變することはないからである。¹⁴⁾

以上の理由により低速電子衝撃によつて脱離する原子状水素は吸着水素分子が $^1\Sigma_g$ 状態より三重項系の勵起状態へ轉移することによつて分子が解離して生ずる。

イオン化現象

更に電子速度が 15.9 V 附近に達すると電離作用の結果、水素分子イオンを生ずる。斯る單なる電離現象によつて生じたイオンが吸着層を脱離すること¹⁵⁾ が述べられてゐるが、一重項系電子構造状態の勵起現象が勵起分子の脱離を生じない事實より類推して、單なる電離作用によつて生じたイオンが脱離すると考へることは更に検討を要する。

電子速度を更に増大すれば不安定な H_2^+ 状態¹⁶⁾ 及び H_2^{++} の状態の勵起が考へられる。¹⁷⁾ 斯る状態への勵起は直ちに下の経過に依つて高速度の原子及びプロトンを生ずる。



斯くして生じた高速度の原子及びプロトンはその運動のエネルギーによつて容易に吸着層より脱離することが出来る。

著者は實驗によつて、脱離曲線に得られた6個の脱離の極大の中、その5個を三重項系への

Table 1. Excitation Potentials of Hydrogen Molecule.

Excitation Energy of Gaseous Molecule in Volts	State Excited	Resulting Transition	Accompanying Effect	Excitation Energy in Volts by Author
11	$^3\Sigma_u$	$H + H + \text{Kinetic Energy}$	High speed H Atoms	8
11.5	$^1\Sigma_u$	$\rightarrow ^1\Sigma_g$	Ultra violet radiation	
11.8	$^3\Sigma_g$	$\rightarrow ^3\Sigma_u$	Continuous spectrum	12
12.6	$^1\Pi_u$	$\rightarrow ^1\Sigma_g$	Ultra violet radiation	
(13.8)	(Higher triplet states)	$(\rightarrow ^3\Sigma_g)$	(Fulcher spectrum)	14
15.6	H_2^+		Ionization without dissociation	
18	H_2^+ excited above dissociation	$\rightarrow H^+ + H$	Ionization with dissociation	
23 ↓ 40	H_2^+ (unstable)	$\rightarrow H^+ + H + \text{Kinetic Energy}$	Production of fast H^+ ions	33 46
46 ↓ 56	H_2^{++} (unstable)	$\rightarrow H^+ + H^+ + \text{Kinetic Energy}$	Further Production of fast H^+ ions	46 51

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

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

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

16) W. Bleakney, *Phys. Rev.*, 35, 1180 (1930).

17) E. V. Condon, *ibid*, 35, 658 (1930).

勵起及び不安定な H_2^+ 及び H_2^{++} 状態への勵起に基くものとし、氣相の場合の勵起電圧と比較對照して第一表に示した。

第一表に於て、第一列は氣相水素分子の種々な勵起電圧を示す。第二列はこの勵起電圧に相當する勵起状態を表し、第三列はこの勵起状態より生ずる轉移を示す。第四列に於て、轉移に伴ふ種々の效果を示し、¹⁸⁾ 最後の列には著者の實驗結果より得た吸着水素分子の勵起電圧を示した。この勵起電圧は脱離曲線の極大の始る電圧より決定した。

表の氣相水素分子の實驗結果中、括弧を附した數値は著者がスペクトルの實驗結果より得て、挿入したものである。¹⁹⁾

脱離機構

水素分子のポテンシャル曲線(第九圖)を參考にして、吸着水素分子の勵起電圧に就て考察を加へる(第二圖參照)。

脱離曲線に於て、8V~12V の範圍に生ずる第一極大は $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$ 勵起に基く。これは既に第一報²⁰⁾に於て詳論した所である。

水素分子のポテンシャル曲線より明らかな如く、電子速度が 11.5 V に達すると電子が水素分子と

衝突の結果、水素分子を $^1\Sigma_u$ 状態に勵起する。著者の實驗よりすれば、脱離曲線にこの勵起に基因する脱離が見られない。既に論じた如く一般に一重項系の電子構造状態の勵起は吸着水素の脱離を生じない。この事實は高次一重項への勵起に於ても實驗的に確認出来る。

衝突電子が 12 V 以上に加速せられると吸着水素が電子との衝突の結果原子狀に脱離する。この脱離曲線の第二極大は非常に幅が狭く、12~14 V の間に於て存在してゐる。この脱離は吸着分子の $^1\Sigma_g$ 状態より $^3\Sigma_g$ 状態への勵起に基くものと考へられる。 $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ 勵起は水素分子の連續スペクトルの成因として多くの研究²¹⁾がある。Winans-Stueckelberg によれば、勵

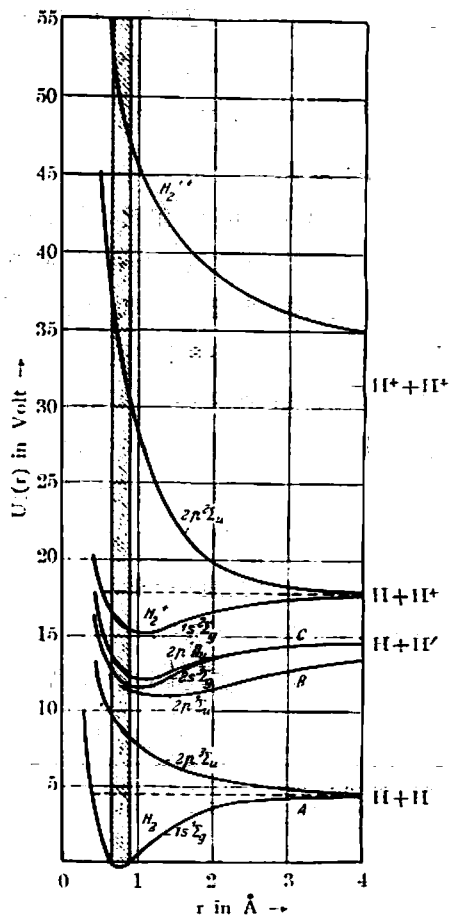


Fig. 9. The potential curve of hydrogen molecule (from De Groot and Penny: *Handbuch d. Physik*, Bd. XXIII/1 (1933).)

18) Mott and Massey, *The Theory of Atomic Collision* (Oxford 1933) 216.

19) W. Weizel, 前出 (3) 249.

20) 石川義興, 前出 (1).

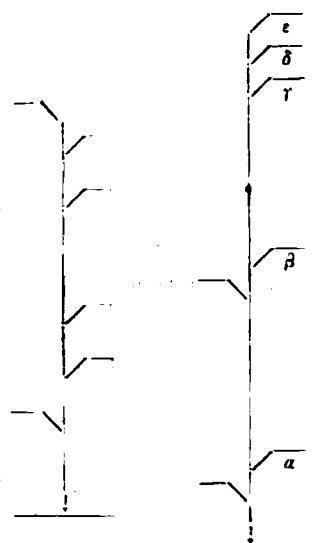
21) J. G. Winans and E. C. G. Stueckelberg, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 14, 867 (1928).

起状態 $^3\Sigma_g$ は連続スペクトルを放出して, $^3\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$ 轉移をする. 従つて分子は連続スペクトルを放出後更に高速度の原子に解離する. 又 $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ 勵起の勵起函数が非常に幅が狭く, 12.5 V ~ 14 V に限られてゐることは, Lau-Gehrck の實驗²²⁾及び Lau-Reichenheim の勵起分散撮影法²³⁾ (Anregungsdispersion Method) によつて實驗的に求められ, 著者の實驗値とよく一致する. 従つて第二極大は $^3\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$ 轉移によつて生ずる高速度原子の脱離に基因する.

脱離曲線に於ける第三極大は 14 V ~ 18 V の間に存在して, その極大の位置は 14 V 附近に存在する.

氣相水素分子の三重項系に屬する電子項及びその項の値を第二表に示す.²⁴⁾

Table 2. Hydrogen.

Transitions for observed band-systems	State	Term value, T	
		cm. ⁻¹	volts
	$11s + 1s \ ^3\Sigma$	(124569)	(15.37)
	Triplet States:		
	$1s \ 7p \pi \ ^3\Pi_u$	122293	15.09
	" $6p \pi \ ^3\Pi_u$	121462	14.99
	" $5p \pi \ ^3\Pi_u$	120076	14.82
	" $4d \sigma \ ^3\Sigma_g^+$	117954	14.56
	" $4d \pi \ ^3\Pi_g \left\{ \begin{array}{l} d \\ c \end{array} \right.$	117898 117851	14.55
	" $4d \delta \ ^3\Delta_g \left\{ \begin{array}{l} c \\ d \end{array} \right.$	117899 117847	14.55
	" $4p \pi \ ^3\Pi_u$	117502	14.50
	" $4p \sigma \ ^3\Sigma_u^+$	115759	14.29
	" $3d \pi \ ^3\Pi_g \left\{ \begin{array}{l} d \\ c \end{array} \right.$	112307 112723	13.92
	" $3d \delta \ ^3\Delta_g \left\{ \begin{array}{l} c \\ d \end{array} \right.$	112790 112720	13.92
	" $3d \sigma \ ^3\Sigma_g^+$	112177	13.84
	" $3p \pi \ ^3\Pi_u$	111850	13.80
	" $3p \sigma \ ^3\Sigma^+$	106836	13.18
	" $2p \pi \ ^3\Pi_u$	95262	11.76—
	" $2s \sigma \ ^3\Sigma_g^+$	95220	11.75+
	" $2p \sigma \ ^3\Sigma_u^+$	Unstable state	

表に於て, 電子項の値 13.8 V 以上に於て多くの三重項の密集してゐるのが見られる. 従つて第三極大は 只一つの電子項への勵起に基因するものでなく, 多くの三重項系の電子構造状態への勵起が重り合つて, この極大を生じたものと思はれる. 斯る高次三重項系勵起水素分子はその勵起エネルギーを Fulcher 帶スペクトルとして放出して $^3\Sigma_g$ 状態に遷る.²⁵⁾ この状態

22) E. Gehrck und E. Lau, *Ber. Berl. Akad.*, 24, 242 (1923); *Ann. Physik*, 76, 673 (1925).

23) E. Lau und O. Reichenheim, *Ann. Physik*, 5, 296 (1930).

24) W. Jevons, *Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules*, (1932) 268.

25) W. Weizel, 前出 (3).

は第二極大と同様な過程を経て高速度原子を生じて吸着層を脱離する。

著者は実験的に 7~20 V の範囲に於て電子衝撃の結果、原子状水素が吸着層より脱離する事実を第三圖に示す如く Clean up 効果によつて確め得た。従つて上の過程は矛盾なきものと思はれる。

第一表に示す如く、実験より得た吸着水素分子の勵起電壓は氣相分子の三重項系電子構造状態の勵起電壓と殆んど一致する。

これに反して、不安定な H_2^+ 状態への勵起電壓に關しては、本実験結果より得た値は Bleakney の質量分光器分析 (Mass-spectrograph analysis) による測定値²⁶⁾ 26 V と比較すれば 7 V 程勵起電壓が高い方に偏倚してゐる。之は質量分光器の感度がピラニゲージに比し非常に優秀なことに依るものと思はれる。

実験結果より見れば、脱離曲線はその勵起電壓 33 V 附近より始り、38 V 附近に於て極大に達し、其後漸減して 46 V 附近に至つて更に増加の傾向を示す。Bleakney の実験に於て、斯るイオン化能率曲線の極大を得てゐないが、其の原因は質量分光器の二次的效果(生成物の氣相に於ける分解)を生ずる爲と思はれる。

衝撃電子電流が 46 V 以上に加速せられると脱離プロトン量が更に増大して、第六極大が脱離曲線に生ずる。この電離過程に於ても、未だ勵起函數は求められてゐない。Tate が質量分光器を用ひて、その電離電壓を 46 V 附近に於て認め得たに過ぎない。²⁷⁾

本実験よりすれば可成明瞭な勵起函數を 46 V~52 V の間に見出すことが出来た。更に興味ある事實は、先の Bleakney, Tate 等の実験結果に於ては H_2^{++} (unstable) の電離確率は H_2^+ (unstable) に比して極めて小なるものと考へられてゐるが、本実験結果に於て、脱離曲線の極大の高さより決定した兩電離現象の電離能率の比は H_2^+ (unstable) 電離能率: H_2^{++} (unstable) 電離能率 = 4:3 となり、 H_2^{++} (unstable) の電離能率は從來の実験に反して可成大きい事が判つた。

上の脱離量測定の際に於ける一定加速衝撃電子電流の時間的な變動を、第四圖、第五圖及び第六圖に示す。33 V 以下の加速電子電流の衝撃の際には、その衝撃電流の大小に拘らず測定時間中に電子電流に變動を生じない。之に反して 33 V 以上の加速電子電流による衝撃實驗に於ては、測定中衝撃電子電流が漸次増加するのが見られる。之は 33 V 以上の加速電子電流の衝撃に依つて吸着水素分子はプロトン狀に脱離する。随つて、脱離プロトンは兩極間の空間電荷を中和して衝撃電子電流を増加させる。この様子は第四圖及び第五圖に於ける電子電流の變化より明瞭である。電子の加速電壓が 33 V 以上に達しても、水素の吸着層が存在しないときは、第六圖に見る如く電子電流は一定である。之はプロトンが脱離しないことを示してゐる。

26) W. Bleakney, 前出 (16).

27) J. T. Tate and P. T. Smith, *Phys. Rev.*, 39, 272 (1932).

以上、脱離曲線に生じた5個(第一、第二、第三、第五及び第六)の極大は $^1\Sigma_g$ 状態の吸着水素分子の励起に基因するもので、その励起状態は三重項系及び不安定な H_2^+ 及び H_2^{++} 状態として説明出来る。而もその励起電圧は氣相水素分子の励起電圧に比して大なる偏倚を生じてゐない。

水素分子イオン

併し、第四極大に關して水素分子の $^1\Sigma_g$ 状態より之に相當する励起状態を見出し得ない。随つて第四極大は水素分子以外の状態の励起に關聯するものと考へられる。水素分子のポテンシャル曲線より明らかな如く衝撃電子の電子速度が15.9V附近に達すると吸着水素分子($^1\Sigma_g$ 状態)は電子の電離作用によつて水素分子イオン($^2\Sigma_g$)に電離する。この過程は氣相水素分子の場合、相當に強くあらはれることが質量分光器による實驗より知られてゐる。²⁸⁾ 吸着層に於ても同様なイオン化現象が起ることが想像出来る。然るに著者の實驗による脱離曲線には斯る電離現象に相當する脱離が生じない。従つて電離作用によつて生じた水素分子イオン($^2\Sigma_g$ 状態)は吸着層にその儘、存在することが想像される。

斯る吸着水素分子イオン($^2\Sigma_g$ 状態)が存在すれば電子が之に衝突して、 $^2\Sigma_u$ 状態即ち H_2^+ (unstable)に励起する。²⁹⁾ この励起現象が極大確率を以て生ずる電子速度は次の如く計算出来る。

吸着水素分子の基底状態($^1\Sigma_g$)より H_2^+ (unstable)状態即ち $^2\Sigma_u$ 状態への励起が極大の励起確率を有する衝撃電子速度は38Vである。これは著者の得た第五極大の位置が明に示してゐる。

H_2^+ ($^2\Sigma_g$ 状態)の電子項の値³⁰⁾は15.3Vであるから、 $H_2^+(^2\Sigma_g) \rightarrow H_2(^2\Sigma_u)$ 励起がその励起確率の極大を有する爲の励起エネルギーは、 $38 - 15.3 = 22.7$ Vである。

然るに實驗より得た第四極大の励起電圧は22V附近である。水素分子イオンの原子核間の平衡距離が水素分子の平衡距離0.75 Åに比して可成大きく1.06 Å³¹⁾とせられてゐるから、励起電圧は計算値よりも小で實驗値22Vに近づく。従つて第四極大は水素分子イオンの $^2\Sigma_g$ 状態より $^2\Sigma_u$ 状態に励起する結果、この状態は不安定で高速度の原子とプロトンに解離する爲に脱離が生ずることに基因すると考へられる。白金表面に水素分子イオンが $^2\Sigma_g$ 状態に於て存在することが豫想せられる。この分子イオンが金屬の表面作用によつて生じたものか或は電子衝撃によつて二次的に生じたかは更に研究を要する。何れにしても分子イオンが金屬表面

28) H. D. Smith, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 347 (1931).

29) P. M. Morse and E. C. G. Stueckelberg, *Phys. Rev.*, **33**, 932 (1929).

G. Jaffé, *Z. Physik*, **87**, 535 (1934).

30) W. Bleckney, 前出(16).

31) O. W. Richardson, *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 686 (1929).

に吸着性を有することは興味ある事實である。

吸着水素の分子層に就て

著者の得た脱離曲線の極大の高さ $\Delta p/i$ は衝撃電子による脱離原子数と衝撃電子数の比に相當する。従つて脱離現象の勵起確率に比例する量である。併し本實驗に於て白金表面の吸着分子の数が不明であるから、吸着分子と衝撃電子の衝突数を決定することは出来ない。斯る衝突現象に於ける絶對收量 (absolute yield) を計算することは不可能である。

今假に白金表面が完全に水素分子の分子層によつて蔽はれてゐるものとすれば、衝撃電子は悉く吸着分子に衝突するから、衝撃電子の数を全衝突数と考へ、又脱離水素原子の数から有效衝突数を決定して絶對收量 = $\frac{\text{有效衝突数}}{\text{全衝突数}}$ を計算出来る。

装置のピラニゲージを含む部分の容量を 200 cc. として前記の實驗結果を用ひて吸着水素に就て、勵起現象の絶對收量を計算して第三表に示す。

Table 3. The transition probabilities of the electronic states of hydrogen molecule.

Electronic transition	Absolute yield
$^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$	6.4×10^{-5}
$^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_g$	2.4×10^{-5}
$^1\Sigma_g \rightarrow H_2^+ \text{ (unstable)}$	11.5×10^{-5}
$^1\Sigma_g \rightarrow H_2^{++} \text{ (unstable)}$	9.6×10^{-5}

以上何れも極大の勵起確率に就て計算した。

水素分子の $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$ 勵起に於ける絶對收量は實驗的に殆んど求められてゐない。Ramien³²⁾ の實驗値が只一つ参考になるが、10 V 附近に於て 10^{-2} 程度と報告せられてゐる。原子例へば He, Ar, Ne 及び Hg 等の勵起確率に就て可成り實驗³³⁾が行はれ、その勵起現象の絶對收量は $5 \times 10^{-3} \sim 10^{-1}$ の程度である事が報告せられてゐる。イオン化現象に於ける絶對收量³⁴⁾は 10^{-2} 以下のものは稀と思はれる。

従つて本實驗に於て得た收量は氣相の收量に比して $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{1000}$ 程度小さい。吸着層に於ける電子衝撃による勵起確率がこの様に小さいのは次の理由に基くものと考へられる。

第一、電子衝撃の結果、吸着分子が勵起した場合、吸着體である白金表面によつて勵起エネルギーが脱活性せられる。

第二、全衝突数の計算に當つて白金表面が完全に水素分子に蔽はれてゐるとしたが、實際吸着面に於ける吸着水素の密度は小で、従つて表面に於ける吸着水素と電子の全衝突数は前の假

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

33) W. Hanle und K. Larché, *Handbuch d. Radiologie*, Bd. VI/1 (1933) 168.

34) W. Hanle und K. Larché, *ibid.*, 182.

定計算値よりも小となり、絶対収量は増加するものと考へられる。

第三、衝撃電子速度の不均一に依ることが考へられる。

併し勵起確率の小なる事實から吸着水素分子は多分子層に吸着するのではなく、單分子層に吸着することが判る。

實驗事實 (第七圖) に於て説明した如く、脱離曲線の第五、第六極大に關して電子衝撃實驗を行ふ場合、水素を新しく吸着させた白金面と 6V より連續的に電子衝撃實驗を行つた白金面との場合では、その脱離曲線の極大の高さに差を生じる。極大の高さは電離確率及び水素分子の吸着密度に關係する。従つて上の高さの減少は後者の原因に基くものと思はれる。この場合に於ても表面の吸着層は單分子層と考へる方を妥當とする。

要 約

- (1) 適當な排氣處理に依つて、水素のみを吸着せる白金面を得た。生じた水素吸着層は單分子層を形成する。
- (2) 吸着水素分子は $^1\Sigma_g$ 状態即ち基底電子構造状態に於て、安定に白金表面に存在する。
- (3) 水素分子の電子構造状態は吸着によつて、大なる攝動を受けてゐない。
- (4) 低速電子衝撃に依る白金吸着水素分子の脱離機構は、非彈性衝突の際の分子の解離によつて運動のエネルギーを有する原子及びプロトンを生ずることに基因する。即ち水素分子の基底状態より、三重項系の電子構造状態、不安定な $H_2^+ (^2\Sigma_g)$ 状態及び H_2^{++} 状態への勵起に基く。
- (5) 勵起分子のエネルギー放出に於て、電子項の Intercombination は生じない。
- (6) 電子衝撃の結果、生じた水素分子イオン ($^2\Sigma_g$ 状態) は吸着層より脱離しない。従つて表面に安定に吸着するものと考へられ、第四極大の成因は、之が電子衝撃の結果更に $^2\Sigma_g$ 状態に勵起して高速度のイオン及び原子を生ずることに基因する。
- (7) 吸着原子及びプロトンはこの方法によつては脱離しない。随つてその存在は直接に確め得ないが、その存在は豫想出来る。

本實驗を行ふに當り、終始御懇篤な御指導を賜はつた堀場先生に厚く感謝致します。

尚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8月20日受領)

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

The Desorption of the Hydrogen Molecules Adsorbed on Platinum by Slow Electron Impact. (II).

By YOSIOKI ISIKAWA.

(Abstract)

In the previous paper (*This Journal*, 16, 86 (1942)), it was reported that the adsorbed hydrogen molecule which is in the $^1\Sigma_g$ state is excited into $^3\Sigma_u$ state by a slow electron impact, and then dissociated into the atoms with high speed, which causes them to leave the surface to give the desorption pressure.

Generally, it is probable that the H_2 molecule, whether in a gaseous or adsorbed phase, should be excited to higher electronic states than the $^3\Sigma_u$ state, even to the ionized states, when bombarded by an electron of higher speeds. It is not known yet how the electronic states of the hydrogen molecule in the adsorbed state are deformed as compared with those of the molecule in the gaseous phase. Therefore, the direct comparison of the excitation potentials for the hydrogen molecule in the gaseous phase with those in the adsorbed state will make clear the perturbation of the electronic state caused by the adsorption. The purpose of the present work is to study the nature of the adsorbed molecule from this direction.

Experimental Results. The apparatus and the procedure used are the same as given in the preceding report. The results obtained are graphically shown in Fig. 2, where the ordinate is the desorption pressure, Ap , per the current, i , of the impinging electrons, and the abscissa, the accelerating potential, V , for the latter. Experiments were carried out in the range from 7 to 60 V with the diode immersed in liquid air after heating to about 200°C. In the desorption curve six maxima appear as shown in the figure. The potential with which the maxima begin to occur in the desorption curve should be regarded, as in usual cases, as the excitation potential of the adsorbed hydrogen by the electron impact. In Table 1, the excitation potentials in the adsorbed phase obtained by the author are compared with those of the molecule in the gaseous phase.

In the table, the first column gives the excitation potentials of the gaseous molecule, the second, the states excited by the corresponding excitation potentials, the third, the resulting transitions from the excited states, the fourth, the effect accompanied by the transition, and the fifth, the excitation potentials obtained by the author. Why the excitation potentials obtained by the author should be matched with the potentials for the gaseous molecule in the way as in the fifth column will be discussed in the next section.

Discussions. On the platinum surface, there may be hydrogen molecules and atoms

which would be expected from the van der Waals force and the activated adsorption, respectively. To get away free from the surface, in any way, they must obtain enough kinetic energy to overcome the adsorption potentials. For this purpose, the elastic collisions between these adsorbates and the impinging electrons have no importance, since the impulses in the collisions are so small that they may be neglected as compared with the adsorption potentials or adsorption heats. So the desorption is produced by the inelastic collisions only. Among these, the collisions between the adsorbed atoms and the impinging electrons should be ruled out, since the electronic excitation energies of the adsorbed hydrogen atoms do not interconvert to the translational energy of the atoms. So it is necessary to consider the inelastic collisions with the hydrogen molecules only. Among the excited states in Table 1, however, the triplet and the unstable ionic states only give rise to the desorption, since they can produce the high speed atoms and ions. Therefore, the excitation potentials obtained by the author are put in the table as shown in the last column. The comparison of the excitation potentials in the adsorbed phase with those in the gaseous phase shows that there is no perturbation in the adsorbed molecule. The present work, however, does not exclude the activated or dissociative adsorption, since it can not trace the adsorbed atoms because of the reason stated above.

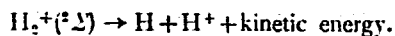
The individual excitation potentials of the adsorbed molecule will be now discussed. In the figure, the maxima present the probability that the corresponding states will be produced by the electron impact. The first, second and third maxima all correspond to the singlet-triplet transition. Generally, this transition is caused by an electron exchange on the impact. Accordingly, the probability of the excitation concerned will appear as an extremely sharp maximum as compared with the singlet-singlet transition or with the ionization process. This can be seen in the figure.

The first maximum corresponds to the transition, $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_u$, as reported in the previous paper. The other maxima, except the fourth, correspond to the transition from the ground state, $^1\Sigma_g$, to the corresponding state excited as shown in the table. Thus in the second case, the excited state, $^3\Sigma_g$, is produced which, changing into $^3\Sigma_u$ momentarily, gives the atoms of high speed as in the first case. In the third, there is no definite excited state, since many triplet states of higher order are crowded in this part. These give "Fulcher spectrum" when they undergo the transition to the $^3\Sigma_g$ state, which undergoes a further transition as in the former case. So there appears only one maximum. In these cases also the fact that the product is atomic hydrogen was similarly ascertained by the "clean up effect" as in the first case (Fig. 3).

The fifth and the sixth maxima are brought forth by H_2^+ (unstable) and H_2^{++} (unstable). As seen in the table, the critical potential where the fifth maximum takes place deviates towards higher voltage due probably to the difference between the sensitivities of the measuring apparatus, i. e., a mass-spectrograph and Pirani gauge. The author's experiment is free from the secondary effect as in the case of the mass-spectrograph (the reaction between the products in the gaseous phase), so the probability of the excitation can be determined. In

fact, the mass-spectrograph does not show such a maximum. That the product is an ion, can be readily recognized from the gradual increase of the electron current during the measurement (Fig. 5).

The above five maxima are due to the interaction between the hydrogen molecule and the impinging electron as stated above. The fourth maximum, however, is explainable as due to the interaction between a hydrogen molecule ion on the surface and the electron. It is in the neighbourhood of 22 volts where the fourth maximum occurs. The collision of the hydrogen molecule ion with the electron brings forth the following phenomenon:



The excitation potential for this transition in the maximum probability can be determined from the analysis of the present experimental results, using the term value of $\text{H}_2^+(\text{^2}\Sigma)$ of 15.3 V as the standard. As the fifth maximum exists in the neighbourhood of 38 V, its excitation potential should be $38 - 15.3 = 22.7$ V, which agrees approximately with the observed value, 22 volt, suggesting the presence of the hydrogen molecule ion on the surface. In spite of setting in of a strong ionization of hydrogen molecule at 15.9 V, its desorption does not take place by electron impact. This is due to the adsorptivity of the molecule ion produced on the surface. Accordingly, it requires a further study to determine whether the hydrogen molecule ion has been produced previously by the surface action, or is produced secondarily by the electron impact.

The Laboratory of Physical Chemistry,

Kyoto Imperial University.

(Aug. 20, 1942.)