

Atomstrahlen

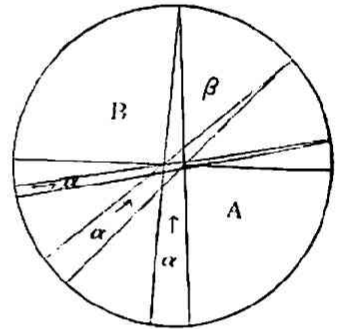
城野和三郎

(W. Gerlach: *Ergebniss der exakten Naturwissenschaften* Bd. 3)

Fig. 1 に示す如き半球形の空間 Δ に分子 α が非常に小なる濃度で存在し且又 B にはそれよりも尙小なる濃度の分子 β があるとすれば

B なる空間に於ける分子の自由径路は非常に大なる故に α 分子は Δ の温度にのみ關する速度を以て開口 θ を通つて Δ より B に入る。而してこの場合各分子は Maxwell の分配率 (Verteilungsgesetz) に従ふ所の異なる速度を有するに拘らず相互に衝突することなく B の壁に達しこゝに沈澱 (Niederschlag) を作る。その沈澱の厚さ (Niederschlagsdichte) は中央は

第一圖



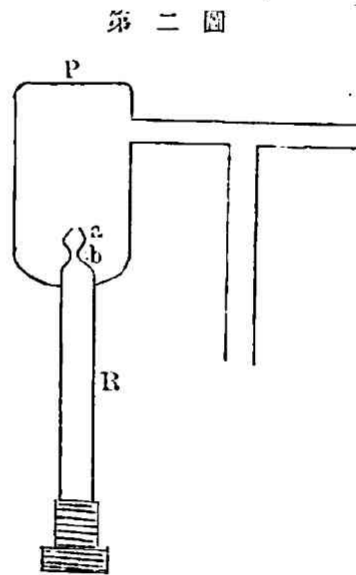
最も大きく端の方に行くに従ひ餘弦法則に従つて小さくなる。所が若し一つの開口の代りに二つ以上の間隙を用ふれば各の間隙を連ぬる線に殆ど平行に飛んで行く分子のみが B の壁に達し得る。斯く一定の限られた方向に殆ど平行に飛んで行く原子或は分子を Atomstrahlen 或は Molekularstrahlen といふ。斯く定義した所の Atomstrahlen なるものは衝突がないといふ點で所謂 Boltzmann の Eindimensional Gas と異つている。

斯くの如き Atomstrahlen なるものは最初 Anthony によつて發表せられている。⁽¹⁾ Anthony は炭素線電球に於て炭素線と銅との接目が切れ

た場合に電球の硝子壁の内面が金属鏡で被はれることを観察し且又電球内の真空の度が高い時には炭素線の影になる所には金属がつかないことを認めたのである。Anthonyはこの現象を切れた點に於て生ずる小さい電弧により銅が蒸發しその原子が衝突することなしに直進するのである説明した。

Elihu Thomson 及び J. W. Howell も亦同様な觀察を發表している。

その後 1911 年になつて Dunoyer⁽²²⁾によつて Atomstrahlen の研究が再び始められた。Dunoyer は Atomstrahlen によつて氣體運動論の基礎を實驗的に確證せんと企てたのである。氏はナトリウムの Atomstrahlen を Fig. 2. に示す様な装置で作つた。即ち狭い二つの間隙 a, b を有する硝子管 R の中に數回蒸溜精製したナトリウムを入れ充分真空にして約 400°C に熱すればナトリウムは蒸發して間隙を通つて廣くなつた硝子管の壁 P に達し、こゝに R から來た光線によると同形同大の



沈澱を作る。この場合途中に固体を入れておくと P にその影を作り、又真空の度が不充分であると出来る沈澱の縁がぼかされる。この實驗によつて Atom-strahlen は原子の直線的進行であつて他の粒子との衝突により進路が攪亂せられるものであることを示す。斯くして得られた Atom-strahlen はその性質が光線に非常によく似ている。例へば Strahlen の途中に固体をおいてその影を作らせてみるのに狭い間隙

(112)

(城野和三郎) Atomstrahlen

を用ふれば影をはつきり作り広い間隙を用ふればぼかされた影が出来る。

Dunoyer⁽³⁾ は又ナトリウムの Atomstrahlen の方向に直角にナトリウムの D 線をあてて通常状態のナトリウム原子を興奮化して共振スペクトル (Resonanz Spektrum) を出させることにより Strahlen の道筋を見ることを得た。それから又更に容易に電氣的に興奮化することによつてこれを見ることにも成功した。

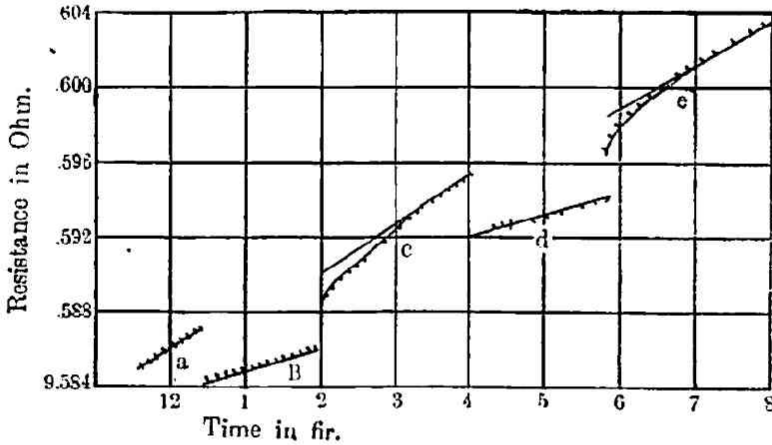
Dunoyer のこの方法は興奮化された原子の Leuchtdauer の測定に應用し得る如く見えるが Leuchtzeit を大約 10^{-6} 乃至 10^{-8} 秒として概算すれば光つている原子の飛んで行く長さは 10^{-2} 乃至 10^{-4} 釐位の程度である。斯く小さい故にこの研究は未だ誰もやつていない。又同様な Wood の研究にも應用されていない。

こゝに Wood の研究⁽⁴⁾ といふのは “The time interval between absorption and emission of light in phosphorescence” に關するもので Wood は彼の考案になる spark phosphoroscope を用ひてやつたのである。その結果を大體あけると水銀蒸氣につきて $\frac{1}{15,000} - \frac{1}{11,400}$ 秒。所が密度が大きくなると更に短くなつて $\frac{1}{400,000}$ 秒になる。ウラニウム硝子及び Barium platino cyanide につきては $\frac{1}{40,000}$ 秒。溶液の場合は高壓の下で流出させて測定し $\frac{1}{230,000}$ 秒なる結果を得た。

Worthing⁽⁵⁾ は金屬の蒸發速度が強い靜電場の影響を受けるかどうかをタングステンについてしらべた。即ちタンクステンの織條を稍太いタングステンの回線で包み真空中で一定温度に保ちつつ回線を負にして靜電場を作りタングステン織條の電氣抵抗の變化で以て蒸發速度の割合を測つたのである。最初直徑 0.06 釐の織條を以てした

所が電場の強さの影響は無視し得るといふ結果に到達した。所が次に直径 0.02 毫の繊維を以てやつた結果は次の様である (Fig 3 にその curve を示す)

第三圖



Filament diameter 0.02 mm, coil diameter 3 mm.

Potential difference between coil and filament, a, c, e, 30 volts

b, d, 15300 volts.

Field strength at surface of filament b, d. 2.7×10^6 volts/cm

Rate of increase in resistance a, c, e. 2.55×10^{-3} ohm/hr.

b, d, 1.15×10^{-3} ohm/hr.

所が Worthing の得た結果から見ると第二次的の影響が入つて來らしい。故に電場の直接の影響は未だ證明されていない。この場合に金屬の表面又はその周圍に吸着された様に見える所の蒸氣中の陽イオンは陽極線として飛び出すのは明かなことである。

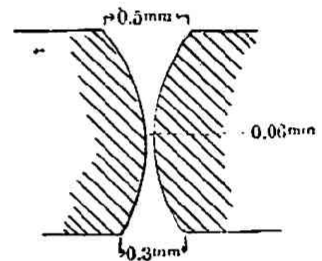
Atom trahlen に於て壁にぶつつかる原子が最初の衝突の際に反射す

るか凝縮するかは種々の条件に関するもので条件によつてはこの兩者の何れにもなり得る。先づ第一に壁の温度と Strahlen の物質の沸點に關係がある。我々の知つている最も低い温度に於ては凡ての元素が凝縮せられる。この他壁と Strahlen の物質との間の化學反應、Strahlen の密度原子がぶつつかる壁の表面の大きさ、壁の性質、ぶつつかる原子が作る結晶の大きさ及びその結晶速度等に關係がある。

小なる Strahllichte の場合に長時間の後にも沈澱を作らないものでも大なる密度を以てすれば殆ど瞬時に沈澱を作る。

Cilliers²⁷⁾ はアンチモンの Atomstrahlen を Fig. 4 の如き間隙を通して沈澱を硝子壁に作らせた所が間隙の広い部分の背後には數分の後には沈澱を作るがこの部分の沈澱が非常に厚くなつた後に狭い部分の背後に漸く目に見える沈澱が出来始める。然る後は中央の部分に於ても沈澱の發達は正常である。斯くして沈澱の出来る速度は面の大きさに關することがわかる。何れかの金屬の沈澱が既に存

第四圖



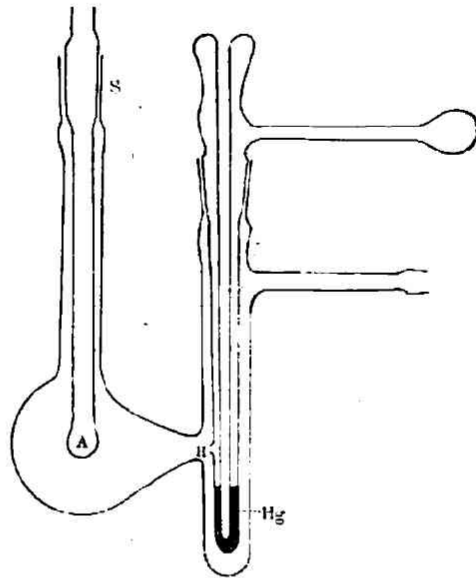
する所の硝子板にあまり大ならざる密度で大なる間隙を通してカドミウムの Atomstrahlen をあてるとカドミウム原子はすでに金屬のある所にのみくつつく。又ナトリウム原子は鐵、ニッケル鋼の面上では強く反射せられるに拘らず硝子面にはよくくつつく。これらは何れも何等かの化學的方法によるのであらう。

Atomstrahlen の反射 (Reflexion) 及び凝結 (Condensation) に關しては次の如き研究がある。

Weysenhoff²⁸⁾ は Fig. 5 に示す Knudsen の裝置を用ひて硝子管 A を金

で被ひ、これを絶えずまはすことにより且から出る水銀の Atomstrahlen が常に新しい金面にあたる様にして金の水銀に対する反射及び凝縮を研究した。同時に比較の爲純鐵板を用ひて測定し -100°C に於ける水銀の Atomstrahlen に対する反射能は金が鐵又は硝子より 5-10 倍小さいといふことを見出した。

第五圖



Knudsen⁽⁵⁾ は水銀表面からの水銀の蒸發速度 G を

$$G = \frac{1}{4} N m \bar{v} = 4375 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{M}{\delta}} P$$

(M は分子量、 δ は絶對溫度、 P は蒸氣壓)

なる理論式から計算し實測値 g と G との比を蒸發係數として水銀の表面が常に新しい水銀によつて被はれる様に裝置して測定した結果蒸發係數殆ど 1 なる結果を得た。所がこの値は水銀の表面が極めて僅かの不純物で被はれてゐることにより非常に小さくなるといふことを觀察した。

Knudsen⁽⁶⁾ は或一定の方向から進んで來る氣體分子の群が硝子の表面に衝突してから實際はあらゆる方向に反射するものとして、而して $d\omega$ なる角の中に入つてくる分子の數 dn は (Fig. 6)

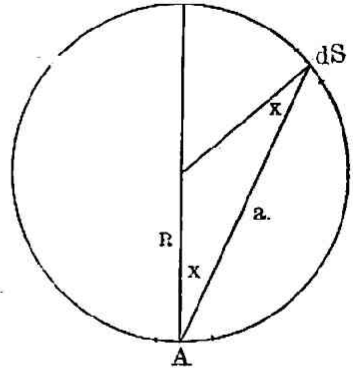
$$dn = \frac{1}{\pi} n \cos \alpha d\omega$$

(116)

(城野切三郎) Atomstrahlen

ここに α は反射の方向と反射面の法線とのなす角、 n は分子の總數である。これを Knudsen は餘弦法則と名づけたのである。Knudsen は Fig. 7. A に示す装置により水銀の Atomstrahlen につきてこの法則の妥當性を調べた。Fig. 7 に於て l は 30°C に保たれた金屬管でその他の A の部分は凡て液體酸素で冷されている。H から水銀の Atomstrahlen を出し A の上部で反射させ

第六圖



第七圖

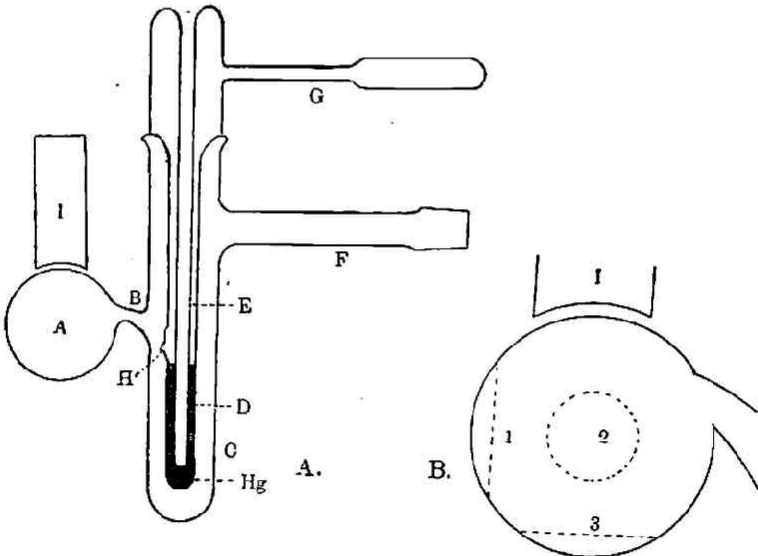


Fig. 7. B に示す如く 1, 2, 3 の各部分についている水銀の量を調べた所が各部分は實驗の誤差の範圍内で等しい密度を持つていた。それ

故にこの場合餘弦法則が充分あてはまらなかつたのである。

Knudsen⁽¹⁰⁾ は水銀蒸氣の冷された物體の表面に於ける凝縮につきて研究し次に亞鉛カドミウム、マグネシウム、碲、銅、銀につきて同様の研究を繰返し一つの結果に到達した。即ち何れの場合に於ても金屬蒸氣はその金屬が既に存在している面には可成り高い溫度に於ても最初の衝突によつてくつつくが硝子面にあたる場合には夫々特有の限界溫度を有し、それより少し高い溫度に於てはくつつく確率は充分零に近づく。その限界溫度は

Hg	-140° と -130° の間
Salmiak	-183° 以下
Zn, Cd, Mg	-183° と -78° の間
Cu	330° と 575° の間
Ag	575° 以上

Wood⁽¹¹⁾ は水銀を以て Atomstrahlen を作ることに成功して後これを用ひて氣體分子の反射の方則を實驗的に確めんとし傾斜面を Atomstrahlen のあたる所に置きその面で反射させた所が略餘弦法則と一致する結果を得た。氏は又反射面の溫度を色々にかへて反射の様子を見ると面白いだらうと言つてゐる。

Wood⁽¹²⁾ は水銀蒸氣について色々な溫度に於ける反射及び凝縮を研究しこの場合にもやはり限界溫度 -140° を得ている。又室温に於て幾回位反射し得るかを見る爲十二の屈折を有する硝子管を通した所がそれを通過し得て最後の液體空氣で冷した面に達して凝縮した。その他 Wood の見出した限界溫度は Cd. -90° J. -90° である。

限界溫度以上の溫度では沈澱がどうなるかよく判らないが沈澱が或間隔をおいて出来るらしく室温にすればその金屬の上には沈澱が

厚くなるが硝子の部分は透明に残る。又餘弦法則は實驗誤差の範圍内であてはまると言つている。

以上の諸研究を見ると金屬の分子はそれ自身の金屬の表面では反射しないと云つているが、これは充分確かなことではない。少くともこの場合の反射が特別なものであることは Gerlach の實驗からも明かである。又餘弦法則の一般妥當性は充分でないといふ結果も出てゐるがこれは Strahlen の密度や Strahlen のあたる表面の大きさ等に関するもので甚だ複雑である。又反射に関する Strahlen の物質の沸點と壁の表面の温度の影響は以上の數値から明かであるが、これらの數値は夫々の實驗の條件に於てのみあてはまるのであつてナトリウムは硝子の上に水銀は金の上には室温に於ても非常によくくつつく。

Atomstrahlen で作られた沈澱の形はその厚さによつて異り實驗の條件によつて一義的にきまる。

Volmer 及び Estermann⁽¹³⁾ は次の様な研究をしている。即ち硝子壁にくつついてゐる水銀滴の半径の減小を顯微鏡的に測り反射してから再び歸つてくる量を考慮に入れて $G = 1.055 \times \frac{10}{9} p \cdot D = 16v$ に従つて蒸發速度を測定した。又高温度に於ては電氣抵抗の變化によつて液體空氣の温度に冷された面に於ける凝縮速度をはかりその逆數を蒸發速度とした。而して多くの場合蒸發係數⁽¹⁴⁾ 1であつた。又水銀の Atomstrahlen の液體水銀面に於けるの凝縮の確率は殆ど 1 であるに拘らず固體水銀の面に於ては 1 より小さいといふことも見出した。この實驗の際に電氣抵抗は或點から急に小さくなるのは注目すべきことであつて之は最初出来る沈澱の結晶が個々に分離していることの間接の證明になる。

Estermann⁽¹⁴⁾ は Molekularstrahlen の方法で平均の厚さ 5×10^{-8} 乃至 $3 \times$

10^{-9} 位の薄い銀の沈澱を作り限外顕微鏡的に直接その構造を調べ個々の原子群が離ればなれに存し而してその各群は少くとも 1000 個の原子を持つていなければならないことを見出した。而してこのことから物體の表面に衝突した分子は直ぐその位置に止らず表面を動き既に存する分子に引き寄せられるのであらうと言つている。

厚い沈澱については

Kahler⁽¹⁵⁾ は X 線分析の方法で蒼鉛コバルト銀、ゼレニウムについて Sputtered film 及び evaporated film の構造を研究し Sputtered Film は結晶性の構造を有するに拘らず evaporated film 即ち Atomstrahlen によつて作られた film は非結晶性である。併しながらこれは温度によつて違ふ。而して色々な現象から Sputtered Radiation は原子群を單位として起るのであらうと言つている。

所が Gerlach は Debye—Scherrer の方法で Atomstrahlen によつて得た銀の沈澱の構造を調べ Kahler と反対の結果を得た。この場合には雲母の上に厚い沈澱を作つたのである。併しながら沈澱の構造は實驗の狀況特に Strahlen の密度や表面の温度に關する故に斯く反対の結果を得たとしても何等差向へないことである。

沈澱の構造に關する温度の影響については

Tiede 及び Birnbrauer⁽¹⁶⁾ によれば高温に於て Strahlen の非常に大なる密度で作られた沈澱は顕微鏡で充分認め得る結晶を作る。低い温度で小なる密度で作られたものは金屬光澤を持ち非常に大なる密度では暗輝色のものが得られる。

沈澱の形と Strahldichte の定量的測定は未だやつていない。

非金屬の臺の上に於ける目に見えない沈澱も物理的の生長法 (Physikalische Entwicklung) によりて見える様になすことが出来る。

その方法はアラビヤゴム或は dextrine を保護ゾルとして澤山加へた所のヒドロキノン(hydroquinon) 溶液の中に Atomstrahlen によつて作られた沈澱を浸し、その上に 1% の硝酸銀溶液二三滴を加へると既に金属の沈澱の存する所にのみ銀の原子が沈澱する。この方法によつて殆ど凡ての金属の沈澱を發達させることを得た。

Estermann 及び Stern⁽¹²⁾ は硝子の上にくつついている銀及び銅について發達せしめ得る最小の厚さを測定した。即ち Atomstrahlen の方法で薄い沈澱を作りこれを物理的生長法で發達させ平均厚さ 2×10^{-9} 糎以上は發達せしめ得ることを見出した。

Niederschlag entwickelbare Schichtdicke 2×10^{-9} cm

Atomare Silber Schichtdicke 2.6×10^{-9} cm

Ohne Entwicklung sichtbare Schichte 5.1×10^{-9} cm

カドミウムの Atomstrahlen を既に金属の沈澱が存する硝子板にあてるとカドミウム原子は既に金属がある所にのみ附着する。この方法によれば上の場合よりも尙薄い層でも見える様になる。然し長い時間の後にはカドミウム原子は金属で被はれてない硝子面にも附着する虞がある。

これらの生長法に於て何れも本來の形を失はないことは著しいことである。發達せしめて得たものはやはり個々の獨立した原子群であつて普通の金属光澤をもつていない。

我々は Atomstrahlen によつて沈澱を作るならば必ず前述の Volmer⁽¹³⁾ 及び Estermann⁽¹⁴⁾ の結果に達する。これは恐らく硝子壁に衝突した原子はすぐその位置に止らず表面を自由に動いてそれが他の原子と衝突してくつつくと同時に運動速度が減小し段々大きくなると共に遂に全く靜止してそれが沈澱の一つの核になるのであらう。

沈澱の出来る機作は斯様なものとすれば Strahlen の任意の小なる密度の場合に沈澱が出来るかどうかその場合に再び蒸發することはないか、又表面上を原子が遠くまで動き得るかどうかといふ疑問が起るがこれは未だわからない。

前に述べた様に Knudsen, Wood, Langmuir によれば原子の反射は決して規則的反射ではない。即ち再蒸發である。再蒸發により原子が表面から去る確率はぶつつかる原子の数によつて變る。沈澱の出来る速度は間隙の大きに關することはこれとよく一致す。更に又大なる Strahllichte の際には表面からかへつて行く原子と表面に向つてくる原子と衝突して、そこでは Atomstrahlen の性質が全く失はれた過飽和の蒸氣層を作りそれが表面に附着する。この現象は實驗的にも證明し得る。ナトリウムの Atomstrahlen を作る場合にナトリウムをよく反射する鐵の間隙を用ふれば斯かる蒸氣層を間隙の前に作り爲に間隙を通して出て行くナトリウムの Strahlen は非常に少くなる。

分子運動論の基礎の大きを最初 O. Stern 及び Born は Atomstrahlen を用ひて實驗的に測定した

O. Stern⁽¹⁵⁾ は $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 157.9\sqrt{\frac{T}{M}} \frac{m}{sec}$ の v の値を實驗的に測定したのである。Fig. 8, A, に於て V が眞空管とし G に氣體が入つてゐるとすれば G 中の氣體は L から出て B なる間隙を通り P に達してここに沈澱を作る若し V が Strahlen の方向に直角な軸の周圍に回轉するとすれば沈澱の位置は移動する。次に反對の方向に同じ速度で廻せば反對につれる。この兩方にづれた沈澱の距離の半分を S とすれば

$$v = \frac{2\pi\nu}{S} l_1 l_2$$

(ν は一秒間の廻轉數, l_1 は L と P の距離, l_2 は B と P の距離) 斯くし

(122)

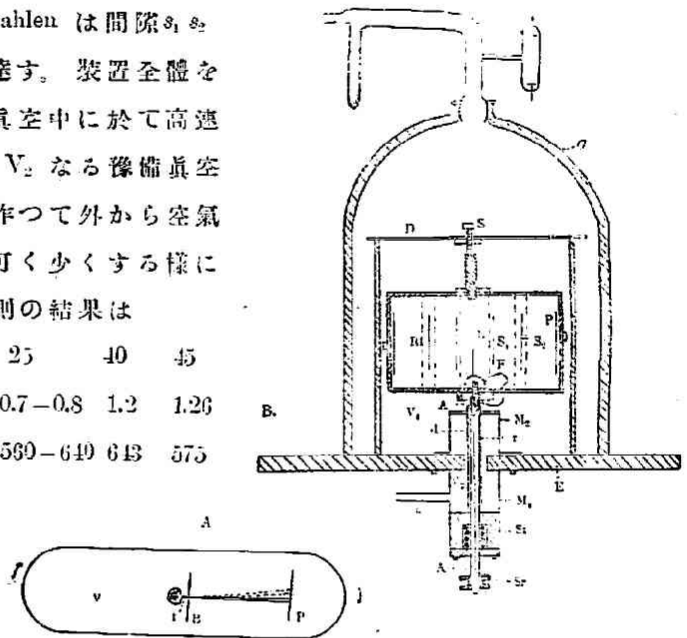
(城野和三郎)

Atomstrahlen

て v がわかる。Stern が實際の測定に用ひたのは Fig. 8, B, に示す装置である。L は銀鍍金をした白金線で電流によりて熱し、これから出た銀の Strahlen は間隙 s_1, s_2 を通つて P に達す。装置全體を V_1 なる高度の真空中に於て高速度で廻はす爲 V_2 なる豫備真空 (Vorvakuum) を作つて外から空氣の浸入を成る可く少くする様にしてある。實測の結果は

v	25	40	45
2S	0.7-0.8	1.2	1.26
v meter/sec	560-640	643	575

第八圖



O. Stern⁽¹⁹⁾ は後の論文に於て理論的處理をやつた。氣體運動論から計算すれば銀の溫度を 1200°C 、一原子の分子として $v=584$ meter/sec になる。Strahlen が若し瓦斯相から出るものとすれば $v=672$ meter/sec になる。これと實測の結果とを比較するに可成りの一致を示している。この Stern の方法は分子量の測定に用ひ得る。例へばこの場合銀の Strahlen は一原子よりなることがわかる。又炭素分子の大きさも測定し得るかも知れない。更に精密になれば等位元素 (Isotope) の研究に應用し得るだらうと Stern は言つてゐる。

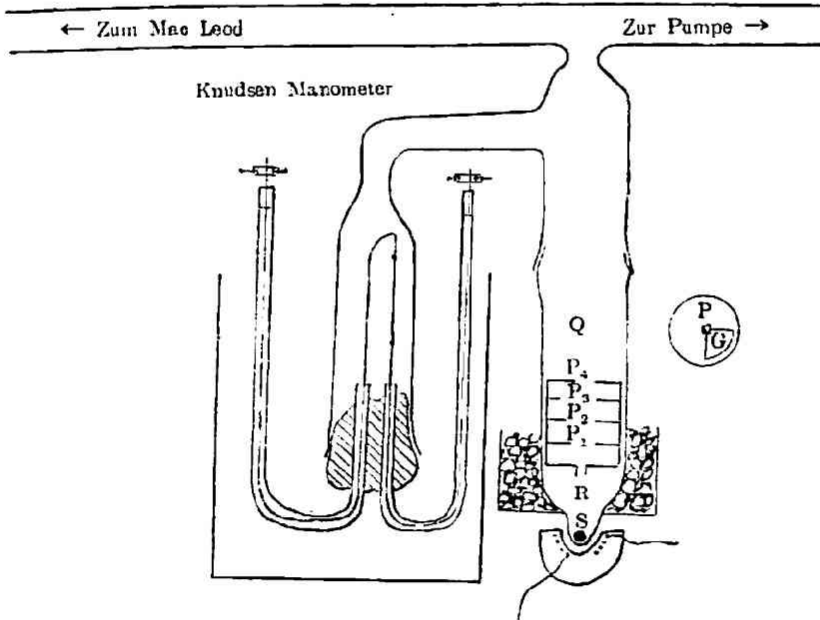
M. Born und Bormann⁽²⁰⁾ は銀の Atomstrahlen によつて氣體分子の自由経路の長さを決定した。

氣體分子の自由徑路を λ とすれば l の方向に動いている分子の數 N_0 は l だけ動いた後には他の分子との衝突により減少して N になる。

$$N = N_0 e^{-\frac{l}{\lambda}}$$

Born は Fig 9 の装置を用ひて熔融せる銀 S から間隙 R を通して

第九圖



Molekularstrahlen を出し P についている G なる硝子片に附着する銀の量はにかつた。 M_1^0 , M_2^0 及び M_1^P , M_2^P を夫々高度の真空及び壓力 P の氣體を存する場合に於ける硝子片 G_1 , G_2 に附着する銀の量とすれば

(122)

(城野和三郎) Atomstrahlen

$$M_1 P = M_1^{\circ} e^{-\frac{l_1}{\lambda}} \quad M_2 P = M_2^{\circ} e^{-\frac{l_2}{\lambda}}$$

この二つの式から

$$\lambda = \frac{l_2 - l_1}{\log\left(\frac{M_2^{\circ}}{M_1^{\circ}} \cdot \frac{M_1 P}{M_2 P}\right)}$$

實測の結果は次の様である

$$\left. \begin{array}{l} \text{空気} \\ \left\{ \begin{array}{ll} P = 5.8 \times 10^{-3} & \lambda = 1.7 \text{ cm} \\ 4.5 \times 10^{-3} & 2.4 \end{array} \right. \end{array} \right\} \begin{array}{l} P\lambda \times 10^3 = 0.9 \\ 10.8 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{空気} \\ \left\{ \begin{array}{ll} P = 5.8 \times 10^{-3} & \lambda = 1.7 \text{ cm} \\ 4.5 \times 10^{-3} & 2.4 \end{array} \right. \end{array}} \right\} \text{平均 } 10.4$$

Maxwell の理論から

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{N\lambda N' \sqrt{1 + \frac{M'T'}{M''T}}} \\ &= \frac{0.0662 \times 10^{-6}}{\lambda P'} \end{aligned}$$

ここに

N' = Zahl der Luftmoleküle pro cm.

$$= 3.56 \times 10^{18} \times P \text{ mmHg.}$$

M' , Molekulargewicht der Luft 30.

T' , Lufttemperatur 300° abs.

M_{Ag} , 108 T_{Ag} , 1300° abs.

σ , der Molekular-abstand (Summe der Radien der beiden Atomarten)

$$\sigma = 2.6 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Franck 及び Hertz の與へた値は $\sigma_{\text{Luft}} = 2.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ であり可成りの一致を示してゐる。

この他 Atomstrahlen の助けによつて蒸氣壓の決定 Magnetic Moment の研究等がなされてゐる。

これらの他 Atom trahlen によりて解決せられる様に見える問題は非常に多い。

(6th July 1926)

- (1) W. A. Anthony; Trans. Amer. Inst Electr. Eng, 11 142, (1894).
- (2) Dunoyer, C. R., 152. 592. (1911).
- (3) Dunoyer, Le Radium 10, 400. (1913).
- (4) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc., (A) 99, 367 (1921).
- (5) A. G. Worthing, Physical Rev. 17, 239, 418, (1921).
- (6) A. Cilliers, Dissertation Frankfurt a. M. (1924).
- (7) Weysenhoff, Ann. d. Physik, 53, (1919).
- (8) M. Knudsen, Ann. d. Physik, 47, 697 (1915),
- (9) M. Knudsen, Ann. d. Physik, 48, 1113 (1915).
- (10) M. Knudsen Ann. d. Physik, 50, 472, (1916).
- (11) R. W. Wood, Phil. Mag, 30, 300, (1915).
- (12) R. W. Wood, Phil Mag, 32, (1916).
- (13) Volmer und Esterman, Zeitschr f. Physik, 7, 1, (1921).
- (14) J. Estermann, Zeitschr f. Physik, Chem., 106, 403, (1923).
- (15) Kahler, Physical Rev. 18, 210, (1912).
- (16) Tiede und Birnbrauer, Zeitschr. f. Anorg Chem., 87, 129, (1914).
- (17) J. Estermann und Stern, Zeitschr. f. Physik. Chem., 106, 399, (1923).
- (18) O. Stern, Zeitschr. f. Physik, 2, 49, (1920).
- (19) O. Stern, Zeitschr f. Physik, 3, 417, (1923).
- (20) M. Born und Bormann, Physik, Zeitschr., 21, 578, (1920).