

オランダ・ドイツの物理化学研究所 見聞記

戸谷 富之(北大触媒研)

昨夏、コペンハーゲンでの格子力学国際会議出席のあと、アムステルダムのシエル研究所、ドイツのハノーバー大学、ミュンヘン大学の物理化学研究所に立寄ってきました。これらの研究所では、触媒作用の研究に積極的に物理的方法を取り入れてやっているので、簡単に見聞したところを紹介したいと思います。

1. アムステルダムのシエル研究所

アムステルダムの中央駐車場の裏は広い運河で、艇で対岸に行くと、シエルの研究所があります。この研究所は全職員2500人で、学位を持っている者は、そのうち600人だそうです。シエルは英米系の資本だそうですが、この規模の研究所だけでも、世界中に6つあり、会社に附属した形の研究所までいれると20以上、オランダだけでも5つあります。大学を卒業した新入研究員は、まず基礎研究所で数年研究し、それから、そのまゝ基礎にのこるか、応用にいくかを、自分の希望できめるのだそうです。アムステルダムの研究所も、理学部程度の基礎関係の研究所のほかに、中規模実験(pilot plant)のための建物2つまでふくめて、数多くの建物があります。pilot plantとは研究室で見通しのついたものを、工場で生産にのせるための実験です。

物理関係では、Prof. Kasteleyn, Prof. Oosterhoff(二人ともライデン大学兼任)、物理化学関係ではDr. Mackor, Prof. Sachtler(ライデン大学兼任)等に会いました。

午前10時からずつと午後5時過ぎまで、いたのですが、3時半までは専ら私の吸着理論を中心としての討論に終始してしまいました。私が、Eisch-

ens等の白金上の吸着水素による赤外吸収と，吸着による電気抵抗や仕事関数の変化等を結びつけて論じたことがあります，赤外吸収をやっている Dr. Fahrenfort は，実験状況がかなり違うのだから，一緒に考えることがそもそも妥当かどうかということや，Eischensの赤外吸収の結果に対する解釈の問題で随分つつこんで来ました。Dr. van Reijen は，私のデッチ上げた吸着理論による電気抵抗変化についての質問や意見等をさかんに述べてくれました。金属と原子との間の bond については，多くの考え方があるのですが，そういつた考え方についての批判がまだ余りおこなわれていない現状なので，discussion は，私にとって有益でした。

見学できた実験は二つでした。一つは Prof. Sachtler と Mr. Dorgelo との超高真空で銅とニッケルの合金の蒸着膜を作り，仕事関数が，composition によつてどう変わるかを見ようというものです。結果はかなり複雑でした。銅原子の表面でのかたが問題らしいです。Prof. Sachtler の最終的な目的は，遷移金属が，不飽和な炭化水素に，水素を添加する等の触媒として活性であるのは，d-hole の存在によるのか，どうかを確かめることにあると思われました。もう一つの実験は，Mr. Holscher の電界電子放射顕微鏡で，タングステンの上に窒素が吸着する時の，仕事関数の変化を，(100)面とか(111)面とか，各面ではかっている仕事でした。この種の仕事は従来はブラウン管の外に photo-multiplier をおいて測つていたのですが，Mr. Holscher は直接穴を通して電子流を測定するという方法です。測定したい面を，その穴にむける方法も簡単に解決していて面白いと思いました。学位論文だそうで，近く公表されることでしょうか，窒素吸着による仕事関数の変化のデータのまちまちだったのも，この実験ではつきりすることと思います。

Prof. Sachtler と一緒に仕事をしている Mr. Dorgelo は，白髪の好紳士で，実験の上手な人です。

日本でいえば、所謂研究補助員なのでしようが、今迄もいゝ仕事をしてきましたし、実験している雰囲気もとても気持ちよいものでした。

2. ハノーバー大学の物理化学研究所

市の中心部から歩いて30分程度の所にこの研究所はあります。2～3講座の規模の感じでdirectorはProf. Suhrmannです。数年前には電々公社の研究所の水島さんが留学され、ニッケル蒸着膜を使って、水素の吸着による電気抵抗の変化を測定されたところです。Prof. Suhrmannは旅行中で会えませんでした。丁度旅行から帰ってきたDr. Wedlerが案内してくれました。

この研究所は蒸着膜一点ばりです。ニッケル白金等の蒸着膜を超高真空(10^{-9} mmHg以下)下で作り、水素とか一酸化炭素の吸着による仕事関数・電気抵抗の変化を測定したり、蒸着膜自体の構造を調べたりしています。Dr. Gentschの改良した軽元素分析用のOmegatronは、性能が非常によいらしく、超高真空においての極く微量な元素分析も出来、然も同じ原子量4のHeとD₂なども完全に分離できるもののようにでした。之は、近々製品化されるとのことでした。超高真空での実験は、気体の出し入れも面倒なものです。簡単に出来る工夫などもこうしてありました。実験屋さんだつたら、恐らくもつと興味を持つことだろうと思われました。Dr. Gentschはテクニシャンですが、シエル研究所のMr. Dorgeloといふ、このようなすぐれたテクニシャンを養成できる条件は貴重なものだと思います。見学した実験のテーマを拾つて見ますと、蒸着膜への吸着の吸着熱を直接測ろうというのや、蒸着膜表面の吸着点が均一であるか、不均一であるかをきめるのに、一酸化炭素のradioactiveなisotopeを使ってしらべるdifferential isotopic method(D.I.M.)の実験等でした。D.I.M.はソヴィエットのRoginskyが始めたものですが、問題を含んでおり、現在精密な実験をし

つゝあるとのことでした。

一酸化炭素が吸着することによつて、電気抵抗は増加しますが、一定の被覆率での増加の絶対値 ΔR が温度に無関係であるか、増加の割合 $\Delta R/R$ が温度に無関係であるかによつて、金属電子と吸着電子との相互作用が分析され、吸着 bond の本質も解明できる糸口になると思うのですが、Dr. Wedler のところでの最近の結果では、私の予想通り、増加の絶対値が温度に大体無関係ということになっていました。

蒸着膜自身の電子の平均自由行路は、bulk の完全結晶の場合よりかなり小さくなるわけです。私は前に水島さんが、こゝでやつたデータをもとにして、ニツケル蒸着膜の平均自由行路は常温で完全結晶の半分近い 150 \AA と見積つたことがあります。更に厚さが 100 \AA 以下の膜は island structure であるという結論も、そのとき得たのでしたが、Dr. Wedler の最近の蒸着膜では、平均自由行路は、完全結晶のものにもつと近く、常温で 200 \AA とのことでした。そして 60 \AA くらいの薄膜でも island structure にはならないという結論を、私の方法を少し modify して結論していました。いずれにせよ、蒸着膜に関しては、絶対的な自信を持つており、それなりに、よいデータを尺山出しているのは、流石にドイツだと思いました。水島さんがこゝに残したいくつかのテクニクスも依然として活用されているとのことでした。

3. ミュンヘン大学の物理化学研究所

この研究所は、大学とはかなりはなれて、市の中心部にあります。現在建物の半分を改築中でした。Director の Prof. Schwab は触媒研究の物理化学的分野での大御所で、アメリカに於ける講演料が300ドルだという話を聞いたことがあります。やつている研究も、ハノーバーの Prof. Suhrmann のところに比べると、ずつと範囲も広いようでした。それでもアメリカから来た学者には、よく conservative だと評されると Prof. Schwab

戸 谷 富 之

は云つて居りました。改築中のため随分縮少しているとのことでしたが、案内された実験は20近くもあり、見学に一日一杯かゝりました。若い研究者には直接説明させて、その説明がうまいと、Prof. Schwabは、会心の笑を浮べて、うなずいているのは、ほゞえましい風景でした。かなり化学プロパーの問題も多く、理解できなかつたものもありますが、物性論的に面白く印象に残つたものも多く、記憶にあるだけを一通りあげて見ますと、次のようなものです。

イ．アルミナ (Al_2O_3) の n-type, p-type のものを担体にしての金、銀、銅、触媒によるキユメロンの cracking.

ロ． Eu_2O_3 の触媒作用

ハ． Al_2O_3 の p-および n-type の酸性点の分布

ニ．NiOを担体にしたAg-Sb触媒によるCOの酸化。

ホ．触媒表面積の決定の新しい方法

ヘ．蟻酸の分解反応

ト．radical の反応性

チ．ガス・クロマトグラフによる反応の追跡

等々から変つたところでは

リ．噴出する水と、静止している水との表面張力のちがい

ヌ．合金の生成熱の直接測定

ル．電極表面を削り乍らの電極反応

ヲ． Li^6 と Li^7 との分離

等々まだこれで半分位でしょう。Prof. Schwab は、10年程前に、はじめて触媒体の電子構造と触媒作用との関連を、合金による蟻酸の分解について論じたのですが、さきに挙げたテーマからも見られるように、半導体や金属の触媒作用を物性論的にせめていこうという意図がはつきりうかがえると思います。

工作技術もすぐれていて、旋盤・ボール盤なども、数台ずつ備えた専属の工場をかゝっています。(ヲ)の Li^6 と Li^7 との分離は有名ですが、分離用の質量分析器も自家製だそうですし、E.S.R.等も自家製だそうです。化学屋さんだけでなく、物理屋さん、電気屋さんも何人かいて、多くのものがこゝでつくれるとのことで、うらやましいことでした。(ル)の電極をルビーで削りながら電極反応を測定するという事は、かなり厄介なことだと思っておりますが、綺麗な測定値が得られています。

以上で、研究所見学の報告は終わります。序に、物理教室なども見て歩けばよかつたのかも知れませんが、アムステルダムやミュンヘンの美術館等は、門外漢の私にも気に入って、そちらに道草をくつつたりして不勉強をしてしまいました。ミュンヘンでは Prof. Schwab 夫妻の案内で、国立美術館を訪れたのですが、美術に造詣深い夫妻の説明でルーベンスの大作等を観賞できたのは、楽しいことでした。

もし、この報告から少しでも、触媒の物性論的研究に関心を寄せられる方がおられるとしたら、嬉しいことと、敢えて駄文をつゞつたわけです。

なお、七月にはアムステルダムで触媒の国際会議がひらかれます。分子生物学ではありませんが、“Molecular description of the catalytic reaction and its intermediate states”と、熱力学レベルをこえて、分子レベルで触媒作用を解明しようというのがねらいになつています。また9月にはイギリスのキャベツドイツシュで、第11回のField Emission Symposium がひらかれます。10回まではアメリカ国内でひらかれていたのですが、梓をひろげるためヨーロッパでやるのだそうです。電界電子放射顕微鏡やイオン顕微鏡を用いて吸着の研究の実験も数多く報告されてきました。7月から9月ころヨーロッパにおいでの方がありましたら是非チヨットのぞいて来て頂きたいものと思ひます。詳細の案内は私の所にあります。