

低速電子衝撃による吸着氣體の脱離 (第3報)

白金板上に吸着せる水分子の脱離

石 川 義 興

多原子分子の電子構造状態に關しては未だよく知られてゐない¹⁾。これが原因はその電子項スペクトル研究の困難によるもので、多原子分子に於ては電子項の勵起の際に振動、廻轉の振動數に多様な變化を伴ひ、且勵起状態に於て多く分子は不安定化し分解するに至る。随つて電子項スペクトルは朦朧化してその解析は一般に困難である。多原子分子の吸収スペクトルが分子の電離に基く連続スペクトルであるか、又解離による朦朧帶かその區別の明瞭でない場合が屢々生ずる²⁾。

著者は前報³⁾に於て白金板上に吸着してゐる水素に低速電子を衝撃して、その脱離の模様を視たが、脱離の生ずる機構は分子の解離に依る事實を瞭らかにし得た。従つてこの方法を一般多原子分子に試み、分子の解離或は前期解離の勵起ポテンシャルを決定する事が可能である。多原子分子の吸収スペクトルの解析が困難な場合にこの方法を用ひて吸収帶の成因を決定し、分子の電子項研究に資する事が出来る。

然し、簡単な原子の電子項の勵起ポテンシャルはその勵起方法が光或は電子の何れに依つても同一の結果を得てゐるが⁴⁾、複雑な分子に就ては、此等の異なつた方法より得た勵起ポテンシャルの一致を實驗的に確めることは困難である⁵⁾。

著者は多原子分子中その極端紫外部吸収が比較的よく研究せられてゐる水分子に就て^{6) 7) 8)}、低速電子衝撃による脱離實驗を行ひ、之により解離或は前期解離の電壓を決定した。斯くして得た結果と吸収スペクトルより決定した勵起ポテンシャルを比較對照して、光吸収及び電子衝撃の如くその勵起方法の異なる場合に水の如き多原子分子に關して $eV = h\nu$ (e : 電子の電荷,

1) H. Sponer and E. Teller, *Rev. Mod. Phys.*, **13**, 76 (1941).

2) W. Finkelburg, *Kontinuierliche Spektren* (1938) 31.

3) 石川義興, 本誌 **16**, 86, 119 (1942).

4) J. Franck u. G. Hertz, *Ber. d. D. Phys. Ges.*, **16**, 457 (1914).

5) H. Sponer, *Molekülspektren*, Bd. I, (J. Springer, 1935) 129.

6) S. W. Leifson, *Astroph. J.*, **63**, 73 (1926).

7) H. J. Henning, *Ann. Physik*, **13**, 599 (1932).

8) G. Rathenau, *Z. Physik*, **87**, 32 (1933).

9) W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, **4**, 147 (1936).

10) J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **53**, 931 (1938).

V : 加速電圧, h : プランク定数, ν : 振動数) なる理論的關係が満足せられるのを知ることが出来た。

装置及び方法

装置は前報に於けるものと略同一である。その主要部分は二極真空管、小型水銀ポンプ及びピラニ真空計よりなる。

二極管は約一握平方の白金板を陽極として用ひ、これに水蒸氣を吸着させる。陰極は酸化物被覆繊維を使用し、加熱放出する電子は兩極間に適當な電壓を加へて加速して、白金板上の吸着水分子に衝撃させる。衝撃によつて脱離した氣體は小型水銀ポンプの活動に依つて液態空氣で冷却せられたトラップを通じてピラニ真空計 (感度 10^{-6} mm.Hg.) に集め、3分間に脱離する永久氣體の總量を測定した。

装置の前報のもの³⁾と異なる點は二極管に水蒸氣の導入口を取りつけたことである。導入口はガラス活栓を使用した。水はその蒸氣壓の關係から水素の如く直接に液態空氣に浸したトラップを通じて導入出来ないからである。活栓に使用するグリースは蒸氣壓の少なるものが必要であるので、デビエゾン N を用ひて、水の蒸氣にグリース蒸氣の混入を防いだ。更に實驗中は活栓と二極管の間に取付けたトラップを液態空氣に浸してグリース蒸氣の侵入を避けた。

使用した水は蒸溜水に少量の過マンガン酸加里及び苛性加里を加へ蒸溜し、次に炭酸瓦斯を除去した空氣を通じ、然る後真空蒸溜を數回繰返して製した。

排 氣

極低壓實驗に於て装置内の排氣處理の大切なことは既に前實驗結果より明瞭である。白金表面に多量の氣體を吸着吸蔵してゐるのみならず、装置を作るガラスの表面にも多量の氣體を吸着吸蔵してゐる。前者の排氣處理には直接電子衝撃を加へて赤熱排氣を行ふ。ガラス管は 350°C 以上に數時間加熱排氣すると完全に排氣の目的を達することが出来る。

斯る排氣處理後、白金板は低速電子衝撃によつて (50 V 以下) 殆んど氣體の脱離が認められない良好な排氣状態に達する。この排氣状態は液態空氣に浸したトラップで二極管を保護する間は良好に保たれるが、液態空氣がなくなると装置内に他の蒸氣が侵入して、白金板に吸着し再び電子衝撃によつて氣體の脱離を生ずる様になる。

操 作

排氣が完全に行はれた後、別に貯へた水に更に真空分別蒸溜を行つて精製し、ガラス活栓を通じ装置内に蒸發流入する。その結果水の厚い吸着層が二極管の管壁及び白金面に生ずる。今迄殆んど完全に排氣されてゐた白金板は電子衝撃によつて盛に氣體を脱離し、又加熱陰極繊維によつて水の分解を生ずるのが認められる。

二極管を加熱せず、單に數時間排氣した後、水の吸着層に低速電子衝擊を加へると、斯る水の吸着層は一定電壓の低速電子衝擊に對して非常に大なる脱離量を示し、且つその量も變動して定常的な結果を示さない。斯様な結果は水素分子の實驗に於ては認められず吸着水分子の層が複雑な構造を有することを示すものと考へられる。即ち分子層が單分子層を形成するのではなく多分子層を形成することが豫想せられる。

定常的結果を得る爲には反應管を非常に長時間排氣するか或は反應管壁を 200°C 附近に短時間加熱排氣し、吸着氣體の一部を加熱除去して比較的安定な吸着層に就て實驗を行つた。

接觸電位差及び初速度に對する補正

眞の衝擊電子の加速電壓を求めるには、二極管の兩極に加へた電壓に接觸電位差、初速度等に因く補正を加へる必要がある。

減速法を用ひてこの補正值を求めた。細い白金製の網をグリッドとして兩極間に挿入し、纖維とこのグリッド間に一定電壓 (10.5 V) を負荷して電子を加速した。電場の方に随つて電子は白金細網の方に加速せられ、一部は之によつて阻止せられるが、残りは細網の目を通つて更に陽極の方に突進する。この時、白金板と網状グリッド間に適當な逆電場を掛けて電壓を増大して電子電流を減速すると第一圖に見る如く、逆電場の強さの増加に伴つて漸減するが一定電壓より急に減少して遂には電流は停止する。この時の逆電壓の強さ 9.1 V と最初掛けた電壓 10.5 V の差よりして補正值を求めると 1.4 V が得られる。

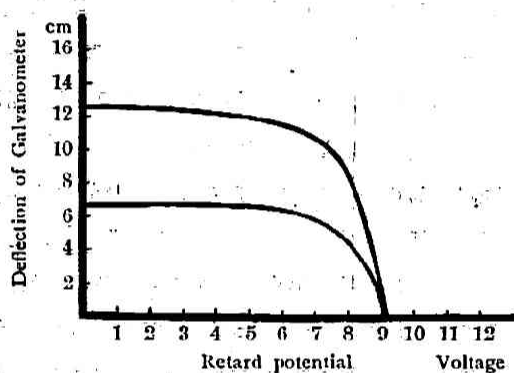


Fig. 1. The determination of the correction for the initial velocity of electrons as well as for any contact potentials.

實驗結果

測定方法

ガラス管壁の水の厚い吸着層は加熱によつてその大部分を除去出来るが、尚残留吸着層によつて微量の永久ガスが装置内より絶へず排出するのは免れ難い。實驗を行ふにはこのガスの排出量を出来る限り少量に止め且定常的に排出する様に留意した。

從つて電子衝擊實驗を行ふ前後に於て装置のガス排出量を 3 分間に亘つてピラ=眞空計によつて測定し、衝擊前後に於けるガス排出量を夫々 $4p_1$, $4p_2$ とする。

電子衝擊を加へた場合にピラ=眞空計に集まる氣體の量を $4p_3$ とする。以上の $4p_1$, $4p_2$ 及び $4p_3$ は夫々 3 分間に亘つて電流計の振れ (cm) より之を測定する。尚衝擊電子電流 (mA) 及び加速電壓 (V) は別に測定して置く。

之等の測定により一定電圧 V ボルトに加速した電子電流 i mA の衝撃に依つて3分間に白金板上の吸着層を脱離する気体の量 Δp は次式で表はされる

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

實驗結果は $\Delta p/i$ 即ち衝撃電子の脱離能率と電子速度 V との関係として表はした。

測定値に就て

實驗時に於て Δp_1 , Δp_2 , Δp_3 及び i の變化する模様就て二三例示すると第一表の如くなる。

Table I.

第一例 衝撃電圧 7 V

時間 (分)	電子衝撃實驗前 排氣量 Δp_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃實驗後 排氣量 Δp_3
		排氣量 Δp_2	衝撃電子電流 i	
0	18.46	18.45	0.15	18.41
1	18.41	18.37	0.15	18.35
2	18.35	18.27	0.15	18.28
3	18.28	18.18	0.15	18.23
總排氣量	0.18	0.27		0.18

第二例 衝撃電圧 8.2 V

時間 (分)	電子衝撃實驗前 排氣量 Δp_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃實驗後 排氣量 Δp_3
		排氣量 Δp_2	衝撃電子電流 i	
0	17.80	17.68	0.165	17.55
1	17.73	17.57	0.165	17.49
2	17.67	17.41	0.16	17.42
3	17.58	17.24	0.16	17.34
總排氣量	0.22	0.44		0.21

第三例 衝撃電圧 9.2 V

時間 (分)	電子衝撃實驗前 排氣量 Δp_1	電子衝撃を加へた時		電子衝撃實驗後 排氣量 Δp_3
		排氣量 Δp_2	衝撃電子電流 i	
0	16.93	16.86	0.172	16.74
1	16.85	16.69	0.172	16.67
2	16.78	16.52	0.17	16.61
3	16.73	16.33	0.17	16.55
總排氣量	0.20	0.53		0.19

第四例 衝撃電圧 12.35 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	15.77	15.72	0.20	15.62
1	15.70	15.52	0.20	15.55
2	15.64	15.28	0.20	15.48
3	15.57	15.06	0.20	15.42
總排気量	0.20	0.66		0.20

第五例 衝撃電圧 14 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	15.32	15.28	0.20	15.18
1	15.26	15.09	0.20	15.13
2	15.18	14.87	0.20	15.07
3	15.13	14.66	0.20	15.00
總排気量	0.19	0.62		0.18

第六例 衝撃電圧 17.4 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	13.85	13.95	0.10	13.87
1	13.82	13.85	0.10	13.83
2	13.80	13.74	0.10	13.80
3	13.75	13.63	0.10	13.77
總排気量	0.10	0.32		0.10

上の如き測定値を 5 V~30 V の範囲に於て詳細に求めた。測定は電子速度の少なる處より始め、その電子速度を 0.25 V より 0.5 V 位宛變じて測定を行つた。その結果は脱離曲線として第二圖に示した。

脱 離 曲 線

脱離曲線は電子の脱離能率 $\Delta p/i$ を縦軸とし、衝撃電圧 V ボルトを横軸として圖示した。曲線は 5 V~30 V の範囲に於て多くの屈曲點を持つてゐる。この曲線は Seeliger の勵起函数 (Anregungsfunktion) に相當するもので、これ等の屈曲點は新しい勵起現象の始まることを示すものである。従つてこの點を水分子の解離或は前期解離の勵起電壓と考へることが出来る。

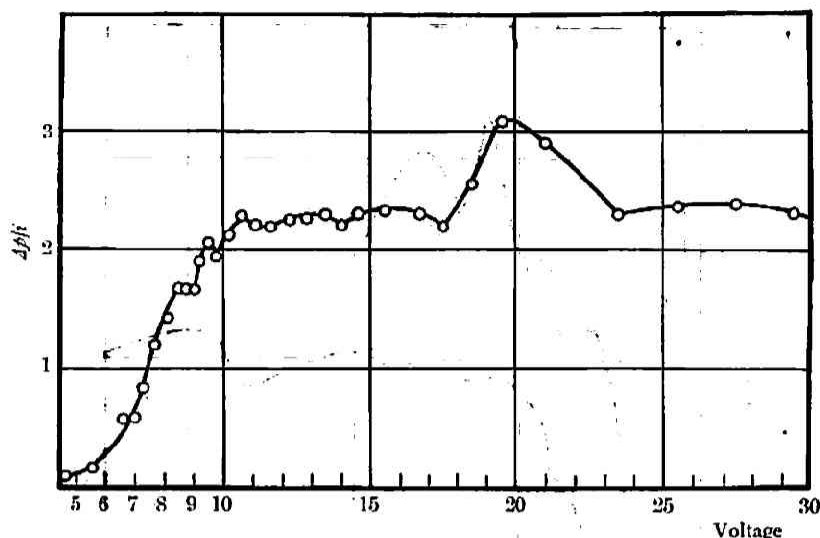


Fig. 2: The desorption curve of the adsorbed layer of water.

衝撃電子電流は第一表の数例に示す如く測定中殆んど不変である。

吸着層の状態

本実験に得られる脱離曲線の高さは衝撃実験前に於ける排気処理によつて甚しく影響せられる。

装置に水の蒸気を導入して吸着せしめた後、直ちに実験を行ふ時には反応管壁より盛に水分子が蒸發して、陰極繊維によつて熱分解し、又白金板上の吸着層も蒸發により減少する爲に dp/i の値は最初甚だ大なる値を示すが電子衝撃毎に減少し、實驗結果は著しい變動を示す。かかる變動を避けるには、長時間の排気後或は短時間の加熱によつて吸着層の一部を除去して比較的安定な吸着層に就て實驗を行つた。斯る場合 dp/i 値は 12 Volt 附近に於て 3 の値を採ることが多く、時には 6 或は 9 を示す。かかる値は吸着層の厚さに關係するものと考へられるが之に就ては後報する筈である。第三圖は實驗結果の一例を示す。

考 察

白金板及び器壁への水の吸着

既に述べた如く、白金板及び二極管の管壁を完全に排気した後は低速電子衝撃に依つて殆んど氣體の排気が認められない状態が得られる。この状態を保つには二極管に通じるトラップを液態空氣に絶えず浸して二極管を他の蒸氣より防ぐ必要がある。若しこのトラップを撤去するか又は極微量の水の蒸気を二極管に導入すると白金板は直ちに電子衝撃によつて盛に永久ガスを發生する様になり、又電子衝撃を加へずとも加熱陰極繊維によつて水の分解するのが見られる。之は白金表面及び器壁に水の分子の吸着層を生じたことを示してゐる。

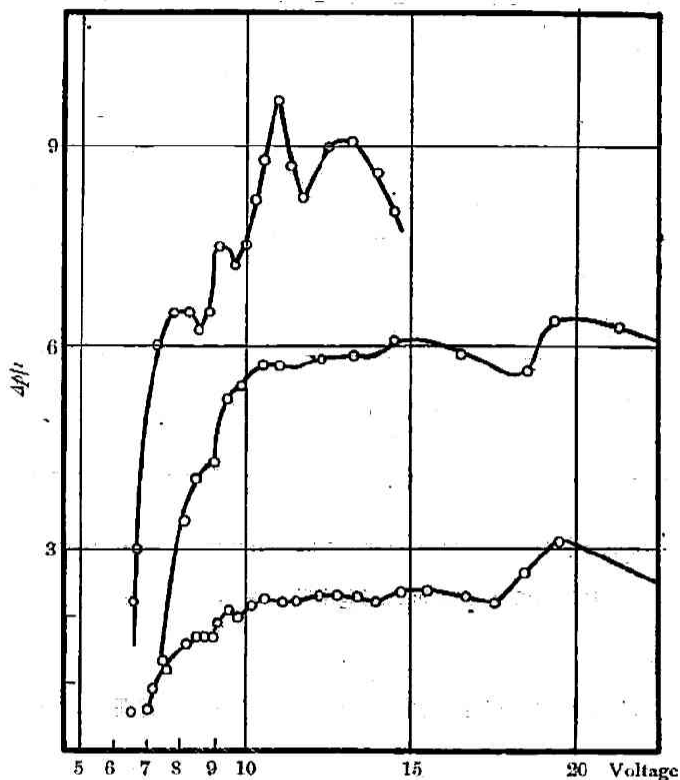


Fig. 3. The desorption curves of the adsorbed layer of water.

脱離機構

低速電子衝突による脱離現象の機構に就ては前報¹¹⁾に於て詳細に互つて考察を加へた。今その要旨を述べると、電子が一般に原子或は分子に衝突する場合にその相互作用の結果惹起する現象は下の如く分類出来る¹¹⁾。

- | | | |
|----------|-------------|--------------|
| 衝突 | I 弾性衝突 | i 分子内部運動の勵起 |
| | | ii 電子構造状態の勵起 |
| II 非弾性衝突 | iii 電離 | |
| | iv 解離或は前期解離 | |

この現象の何れかに脱離現象が聯關してゐることは豫想されるが、水素の場合に於ては解離現象が脱離の原因であることを實驗的に瞭らかにし得た。

水の如き多原子分子に於ても同様な機構に基いて解離、前期解離が脱離現象を起すことが豫想出来る。即ち單なる弾性衝突、解離を作らない電子構造状態の勵起及び電離によつては吸着

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

分子は金属の吸着力に打ち勝つて表面より脱離するに充分な運動のエネルギーを得ることは出来ない。然るに水分子が電子と衝突の結果、解離、前期解離を生ずる場合、解離生成物である原子或は遊離基はそのポテンシャル曲面より考察せられる如く運動のエネルギーを持つのを常とする。即ち電子構造状態の勵起エネルギーが一部分子の解離生成物の運動のエネルギーに變ずる過程が見られる。従つて解離生成物はその運動のエネルギーによつて金属の吸着ポテンシャルに打ち勝つて脱離することが出来る。脱離氣體は分子その儘ではなく分解してゐなければならぬ。實際水分子の場合に於ても脱離氣體は永久氣體である事實は以上の機構の正しいことを證明してゐる。

解離及び前期解離電壓に就て

低速電子衝撃實驗の結果得られた脱離曲線(第二圖)は脱離機構上より考察せられる如く、吸着層の水分子の解離、前期解離の勵起確率を示すもので、解離、前期解離の勵起函数に相當する。之の曲線の屈曲點より吸着水分子の解離、前期解離の電壓を決定することが出来る。

尚液相氣相の水の解離電壓に關しては、水の吸収スペクトルの研究が行はれ、2000 Å 以下に多くの吸収が知られてをり、それ等の吸収は大部分、分子の解離、前期解離に基くものと想像せられてゐる。然し多原子分子の電子構造状態の研究は未だ不充分で、そのポテンシャル曲面の如きも明瞭でない。分子スペクトルに於て生ずる朦朧帶もその成因が解離に基くものか電離によるものか明瞭でないものが存在する。本實驗より得た解離電壓と吸収スペクトルの結果とを對照することはこの點から見ても興味深い。

水の吸収スペクトルは Leifson⁶⁾, Henning⁷⁾, Rathenau⁸⁾ 及び Price⁹⁾ 等に依つて行はれ、これ等の結果が Spomer¹²⁾ によつてその著書中に綜合せられてゐる。これと本實驗結果とを比較對照して第二表に示す。

Table II.
Excitation Potentials of Water Molecule.

Spectral Region (Å)	Characteristics of Transition	Remark	Excitation Energy in Volt by Author
1780—1540	Continuous absorption with diffuse band	Dissociation in $H+OH$	7 (1764 Å)
1370—1000	Continuous absorption with broad band	Predissociation	9 (1372 Å)
below 960	Continuous absorption	Ionization	
860—750	Absorption band	Preionization or Predissociation	14 (830 Å)
below 740	Continuous absorption		
694	"		17.5 (705 Å)
504	"		23.5 (526 Å)

12) H. Spomer, *Molekülspektren*, Bd. I (1935) 102.

H. Spomer, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 129 (1941).

表中の第一列には吸収域を、第二列に於ては轉移の特徴、第三列に以上の摘要を記し最後の列は著者の電子衝突実験より得た吸着水分子の励起電圧を示す。この波長の計算に當つて、 $h\nu = eV$ なる關係式を用ひた。

電子項と脱離現象

1780—1540 Å 附近に互る極端紫外部の最初の吸収は Leifson¹³⁾ 及び Rathenau¹⁴⁾ により觀測せられた。この成因は水の分解によるものと考へられてゐるが著者の實驗に於ても 7 V (1764 Å) 附近より明瞭な脱離を生じて上の機構の正しいことが判る。即ちこの脱離生成物が水分子その儘でないことは脱離機構上からも推論し得るし、又實驗的にも、脱離生成物がピラ=真空計に達するには二個の液態空氣のトラップを通過しなければならぬから分解して永久ガスになつてゐることは明瞭である。

従つて低速電子衝突による吸着水分子の脱離機構は電子衝突の結果分解生成物である H 原子及び OH 基が運動のエネルギーを有することに基くもので、このエネルギーの大きさは水分子の解離熱を 5.1 Volt¹⁵⁾ とすると、

$$7 \text{ V (励起エネルギー)} - 5.1 \text{ V (解離熱)} = 1.9 \text{ V (運動のエネルギー)}$$

となり¹⁴⁾、H 及 OH はこのエネルギーによつて容易に白金板を脱離する。従つて H 及 OH は更に器壁に於て再結合して一部水を生ずるが、OH の大部分は液態空氣に浸したトラップに捕集せられ、水素原子のみが再結合して H₂ 分子となりピラ=真空計に集まるものと考へられる。

電子速度が 9 V (1370 Å) 附近に達すると脱離曲線に屈曲點を生じるが、この點に於て前期解離の始まることが豫想される。

實際、Leifson¹³⁾ 及び Rathenau¹⁴⁾ の實驗によれば 1340 Å に限界を持つ極端紫外吸収が種々な壓力に於て認められてゐる。スペクトルに於ては振動間隔 800 cm⁻¹ を有する腺臟帶が連續スペクトルに重なつてゐるのが見られ、水の前解離を生じてゐることが判る。反撥曲線は H₂O* → H + OH* に相當するものと考へられてゐるが¹³⁾、質量分光分析の結果^{14) 15)} よりすれば H₂O* → H + OH + (運動のエネルギー) と考へるのを妥當とする。この運動のエネルギーは約 3.2 V 程度であることが Lozier によつて實測せられてゐる¹⁴⁾。

以上二つの解離電圧は吸収スペクトルに於て見られるのみならず、既に述べた如く質量分光分析器を用ひた Lozier 等の實驗^{14) 15)} に於ても 6.6 V 及び 8.9 V に於て電子衝突の結果、H 負

13) H. Spöner, *Molekülspektren* Bd. I, (J. Springer, 1935) 133.

14) Lozier によつて、生ずる H⁻ イオンの運動のエネルギーが 1.5 V なることを實驗的に確められてゐる。
W. W. Lozier, *Phys. Rev.*, **36**, 1417 (1930).

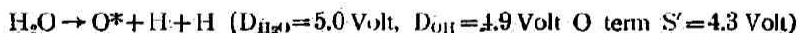
15) M. M. Mann, A. Hustrulid and J. T. Tate, *Phys. Rev.*, **58**, 340 (1940).

イオン生成の臨界電圧が認められ、生成した負イオンが運動のエネルギーを持つことが認められた。これは水の解離の際に衝撃電子が生成した水素原子に吸収せられたものと考へられる。以上異なる方面からの実験結果よりも水の分解の生じてゐることは明瞭である。

Price¹⁶⁾ は 1240—983 Å に互る精密な吸収スペクトルの測定を行ひ、その帯分析の結果、A, B, C, 及び D の系列を見出すことに成功し、これ等が Rydberg 系列に適合することを見出した。水分子の電子構造に關しては Mulliken¹⁶⁾ は分子軌道函數の方法を多原子分子に應用してその電子構造状態を論じ、水分子に關して酸素原子に屬する二箇の反結合電子 (antibonding electron) の勵起が Rydberg 系列をなすことを豫想したが、Price の見出した系列が之に相當するものであると考へられてゐる。著者の實驗に於ても 1266 Å 及び 1100 Å 附近に屈曲が見られるが、これ等は勵起状態が antibonding な状態である爲に解離して生じたものと考へられるが更に詳細な研究を要する。この Rydberg 系列の極限は水分子中の酸素原子に屬する反結合電子の電離に相當するもので、その理論値¹⁶⁾ は 12.56 V である。この電離は吸収スペクトルに於ける 960 Å 以下の連続スペクトルの成因として考へられる¹⁷⁾。又質量分光分析器による研究に於て 13 V 附近に H_2O^+ の生成を認めてゐる¹⁶⁾ ¹⁷⁾。

然るに著者の得た脱離曲線には電離に相當する屈折が認められない。既に吸着水素の場合に於て認められた如く、單なる電離現象が吸着分子の脱離を生じない事實が此處に於ても確認出来る¹⁹⁾。

更に衝撃電子速度を大にすると脱離曲線の屈曲が 14 V 附近に於て認められ、從つてこの附近に於て解離が豫想される。Henning²⁾ は 14.4 V 附近に於て吸収帯を見出し、之を OH^* と H への解離に依るものと考へてゐる。又 Rathenau²⁾ は 14.2 V に之を認め、次の如き解離過程に一致することを述べてゐる。



何れにしても 14 V 附近に於て水の解離を生じてゐるものと考へられる。

更に極端紫外部に於て連続スペクトルの存在が實驗的に確められて居り、Rathenau²⁾ の實驗によれば 16.7 Volt より始まるものとされ、Henning²⁾ によれば 16.5 Volt に於て明瞭なその吸収が認められてゐる。著者の結果に於ては之に相當する屈曲は全く認められない。随つてその吸収が實際水によるものとすれば解離を伴はぬ勵起或は電離に基因するものと考へられ、スペクトルの構造よりは後者の原因に基くことが豫想されてゐる。實驗的には H. D. Smyth 及び D. W. Mueller の質量分光分析器による研究によれば 16.5 V に於て第二の電離電圧が認められてゐる¹⁷⁾が、最近の Tate 等¹⁵⁾の實驗に於ては之が否定されてゐるのでこの點に關して

16) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 3, 506 (1935).

17) H. D. Smyth and D. W. Mueller, *Phys. Rev.*, 43, 116 (1933).

更に研究を要する。—

更に Rathenau⁹⁾ の吸収スペクトル実験結果に於て 17.8 V 附近に連続スペクトルの存在が認められる。著者の結果に於ても 17.5 V 附近に脱離曲線の明瞭な屈曲を生じてゐる。随つてこの過程は解離を伴ふ勵起過程と考へられる。

イオン生成の始現電壓 (appearance voltage) は質量分光分析の結果によれば 18.5 Volt 以上の電子衝撃を要することが瞭らかにされ、この附近の電子衝撃によつて第三表の如きイオン生成過程が見出されてゐる。随つて 17.5 V に於ける吸収を第三電離過程とする Mulliken¹⁰⁾ の考察は更に検討を要するものと考へられる。

Table III.

Appearance potential (Volt)	Probable process
18.7±0.2	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^+$
18.8±0.5	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^+$
19.5±0.2	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+$

23.5 V に於ける脱離曲線の屈曲は、Rathenau⁹⁾ の実験に於ける 24.5 V に始まる吸収に相當するものと考へられ、この過程は電離を伴ふ解離過程として解釋される。質量分光分析実験の結果に於てもこの附近に次の如き解離過程が見出されてゐる^{15) 17)}。

Table IV.

Appearance potential (Volt)	Probable process
23.0±2	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+$
23.7±0.5	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + \text{O}^-$

上述の如く、衝撃電子の加速電壓が 18.5 V 次々に達すると解離を伴ふ電離過程が起る。この際に衝撃電子電流の變化を調べて見たが三分間の衝撃實驗中第一表に見る如く、殆んど變化を見なかつた。これは吸着水素の場合⁹⁾と趣を異にするが、吸着水分子の脱離曲線より明らかなる如く電離を伴はない解離の勵起函数は水素の場合に比してその曲線が幅の廣い形を示してゐるので 18.5 V 以上に於ても多量の中性の脱離生成物を生ずることが考へられ、生ずるイオン量も小く従つて兩極間に存在する空間電荷に對するイオンの作用は比較的小さく衝撃電子電流の増大は見られないものと考へられる。

以上實驗結果よりして白金板上に吸着してゐる水分子の脱離は低速電子衝撃による分子の解離、前期解離に基くもので、運動のエネルギーを有する解離生成物が脱離する。従つて單なる電離過程は脱離を生じない。生成した水分子イオンは表面に吸着してゐるものと考へられる。之は水素の場合に於ても全く同様である。

又勵起電壓が吸収スペクトルの結果と全く一致することから吸着水分子の電子構造状態は

氣相、液相のものと同一であることが判る。即ち吸着によつて水分子の電子構造状態は大なる偏倚を蒙けてゐない。

更に多原子分子に於ては簡単な原子の場合の如く光或は電子によつて勵起する場合に、その勵起方法によつて勵起電壓が一致するか否やは疑問とされてゐたが、本實驗の結果より水の如き多原子分子に於ても光及び電子による勵起電壓は一致することを瞭らかにし得た。

總 括

1. 白金表面に常溫附近に於て水の吸着實驗を行つた。
2. 白金吸着水分子に低速電子衝撃を試みてその脱離の模様を視た。
3. 脱離曲線に數箇の屈曲點を生じ、之より解離或は前期解離電壓を決定することが出來た。
4. 脱離機構は分子が解離或は前期解離の結果、生ずる解離生成物がその自己の有する運動のエネルギーによつて白金表面より脱離することに依る。
5. 吸着分子の解離電壓が、氣相及び液相の水に關して吸收スペクトル實驗より得た電壓と一致する事實より吸着水分子の電子構造状態は吸着によつて大なる撓動を蒙けてゐない。
6. 電離過程は解離を伴はぬ場合は脱離の原因とならぬ。
7. 光及び電子の何れによるも水の如き多原子分子に於てもその勵起電壓は一致する。

本實驗に當つて、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。又研究費の補助を戴いた帝國學士院に感謝の意を表します。

京都帝國大學理學部化學教室

物理化學研究室

(昭和18年7月1日受理)

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

The Desorption of the H_2O Molecules Adsorbed on a Platinum Plate by Slow Electron Impact.

By YOSIOKI ISIKAWA.

(Abstract)

In order to determine the dissociation or predissociation potentials of a polyatomic molecule, the present author performed experiments on the desorption by electron impact with respect to the water molecule, whose electronic spectrum had been relatively well studied among polyatomic molecules.

The theoretical relation, $eV = h\nu$, has been abundantly checked in a measurement of spectroscopy and physics, but its direct application to a complex molecule in chemical reaction has not been established.

The close agreement between the dissociation potentials of the water molecule observed in the present experiment and those already obtained from the absorption spectra constitutes a further proof for the said relation to be applicable to such a complex molecule as that of water.

The apparatus and the procedure used are the same as given in the previous papers. (*This Journal*, 16, 86, 119 (1942).)

After the walls of the diode and the platinum plate had been heated to above 350°C . and evacuated, the diode was in such a high evacuated state as the desorption of the gas by slow electron impact could be scarcely observed. When a trace of the water vapour was introduced here, the platinum plate began to desorb the permanent gas vigorously by electron impact. This shows that the adsorption layer covered the wall and the platinum plate. Such a layer occasionally reached to a thickness of more than 100 molecules, and it could be reduced by heating or by many hours pumping. The monomolecular adsorbed layer is most favourable to the performance of the experiment, because such a layer is relatively stable. Therefore, the present experiments were carried out under such a condition.

The experimental results are graphically shown in Fig. 2, where $\Delta p/i$ is taken as the ordinate, the accelerating potential in V as the abscissa. Δp being the deflection of the galvanometer, denotes the amount of the gas desorbed for 3 minutes; i denotes the impinging electron current in mA. This accelerating potential is the corrected value obtained by reducing from the applied voltage the value 1.4 V of the contact potential difference. The curve has many breaks in the range 5 V—30 V. It corresponds to Seeliger's "Anregungs-funktion" and

it is presumed that at those breaks excitation phenomena present themselves.

Among the excited electronic states of the water molecules caused by electron impact, some of these lead the molecules to be dissociated or predissociated. These dissociation products generally have kinetic energy. This energy is imparted due to the process by which the electronic energy of the molecule turns to the translational energy of the products. The products having such a kinetic energy are capable of being desorbed from the adsorption layer, overcoming the adsorptive force of the metal. Accordingly the breaks in the desorption curve indicated the appearance of dissociation or predissociation and so the accelerating potential corresponding to this break enables us to determine the dissociation potential.

On the other hand, the excitation potential of water molecules can be generally determined from its absorption spectrum. Many absorption bands caused by electronic excitation exist in the ultra-violet region below 2000 Å. A comparison is drawn between the spectral studies hitherto made and the author's results, and is given in Table II. The items concerning the spectrum in the table are quoted from Sponer's *Molekülspektren* Bd. I. In the last column of the table are given the values determined from the breaks of the desorption curve. The dissociation potentials converted into the wave-lengths by using the relation $h\nu = eV$ are mentioned together.

A good coincidence between the dissociation potentials obtained from the absorption spectrum of water and those of the adsorbed water molecules determined by slow electron impact shows that while the water molecule is being adsorbed on the surface of platinum its electronic state is not much perturbed. The theoretical relation $h\nu = eV$ also holds good in the case of such a polyatomic molecule as that of water. The dissociation potential determined by electron impact which has been converted into the wave-length by using this relation is in good agreement with the excitation potential obtained from the absorption bands, and the excitation energies in question coincide, whether the excitation method is by the use of electron or of photon. (Table II.)

*The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University.*

(July 1, 1943)