

金属の電子放出能と吸着現象

後 藤 廉 平

緒言——金属内の自由電子——熱電子及光電子放出の基礎法
則——放出電圧の測定法——實測値——電子放出能に對する
吸着膜の影響—— W と酸素——金属の光電子放出能に對する
原子状水素の影響及び觸媒能に關する考察

緒 言

加熱された金属或は光を投射された金属の表面から電子が放出されると云ふ事はよく知られた現象であつて、之に關する理論並に應用方面の研究は夥しい數に上り、その發展も亦實に著しい處であるが、元來これは、固-氣二相系の現象であつて、從てその兩相の界面がこの現象に對して重要な意義を有する事は容易に考へられる處である。一方觸媒理論の研究と相俟つて進展した表面化學の見地から見ても、金属表面の物理化學的現象、特に吸着現象が、その金属の電子放出能に對して如何に重要な影響を與へるか云ふ事は想像に難くない。實際この數年前迄熱電子學及び光電子學的研究の實驗數値が夫々區々として、殆ど一致した結果を示さなかつたのも、實に表面の實驗條件を規定し得なかつた爲に外ならない。一時は、電子放出現象が、純粹の金属の性質に依るものではなくて、殘留氣體其他不純物に起因すると考へられた事さへある程である。併し、Langmuir 其他の多くの研究者に依て、低壓に於ける金属表面上の吸着現象が次第に明かにされて以來、一方電子放出理論の研究を促すと同時に、他方吸着現象の動力學的研究を促して、觸媒理論の著しき進歩を來したのである。

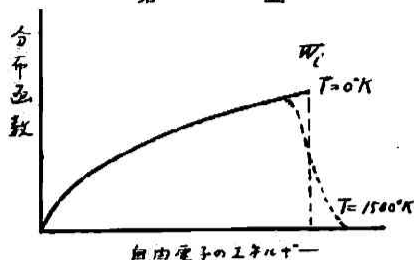
要するに、表面吸着現象は金属の電子放出能に對して極めて重要な影響を與へると云ふ事は明かであつて、これが電子放出そのものの研究には大きな支障を與へて來たのであるが、見方を變へると、これらの實驗的事實は、吸着現象、延いては表面化學現象に對して、極めて敏感な檢出法を暗示して居るものと考へる事が出来る。この電子放出能から見た表面現象の研究法は比較的最近行はれ始めたもので、まだ一般性を認められて居ないが、今後一層その方面の研究は進められ、觸媒の研究にも貢獻するものであらうと考へられる。

この意味に於て、金属の電子放出能並にそれに對する氣體の影響に關する一般的現象を述べ、最後に、この方面から行はれた最近の研究に就て紹介し様と思ふ。

金属内の自由電子¹⁾²⁾

金属原子の原子價電子は金属内に於て原子から離れて氣體分子の如く自由に移動し得るものと考へられ、自由電子 (Free electron 或は Conduction electron) と呼ばれて居る。而してこれらの電子のエネルギー状態は Fermi-Dirac の分布法則に従ひ、 0°K に於ても尚 0 から或極大値 W_1 迄のエネルギーを有し、その分布形式は大體第一圖の如く表される。この分布形式は温度の影響を受ける事は少ないが、高温になると多少その影響を受けて圖の點線の如くずれて、最大エネルギーが増すものと考へられて居る。

第一圖



これらの電子は金属内で相當大きなエネルギーを(最大エネルギー W_1 は 10 volt 電子の程度)持つて運動して居るのに、金属表面から容易に飛び出し得ないのは、金属内部と外部との間に W_1/e 以上の電位差障壁がある爲であつて、これを金属の“内部電位差”と呼んで居るが、この電位差の生ずる理由としては金属表面の原子が内部の原子に比して不均一な力系にある爲に電氣的に分極さ

れた形或は電氣的表面二重層が出来て、電位差の不連続を來す事、及び、一旦電子が表面に出ても之に對して又表面に引戻さんとする image force が働く事この二つが主なものであつて、これが電子放出の妨害をなすのであるとされて居る。

今この電位差障壁を飛び越すのには、各電子が W_2 なるエネルギー状態に達せねばならないとすれば、少く共

$$W_2 - W_1 = W$$

に相當するエネルギーが外から與へられなければならない。即ちこの W は各金属の電子放出の難易(放出能)の尺度となるものであつて、便宜上之を電子の荷電と電位差 ϕ (一個の電子が移動するのに W に等しい仕事を要する電位差)の積を以て表し、この ϕ を電子放出の仕事函数或は放出電壓 (Work function; Austrittspotential) と呼ぶ。即ち ϕ は電子が金属表面を脱出するのに要する仕事に比例する値であつて、従て所謂放出能の尺度となるものである。

然らば、實際金属から電子を放出させる (即ち W なるエネルギーを與へる) には如何なる方法が用ゐられるかと云ふと、大體次の如きものを擧げる事が出来る。

- (1) 加熱 (熱電子)
- (2) 光 (光電子)
- (3) 強電場 (冷陰極効果)
- (4) 電子衝撃 (二次電子)
- (5) イオン或は原子衝撃

即ち真空中で陰極金属面に上の如き方法でエネルギーを與へると、電子放出が起るのであるが、茲では(1)及び(2)の場合のみに就て考へる事とする。

次に、上述の ϕ なる値を求める實驗的方法に就て述べる前に順序として熱電子並に光電子現象の基礎法則に就て簡単に述べる。

熱電子放出の基礎法則¹⁾

真空中で金属線(或は炭素線)を加熱し、之を陰極として之に陽極を對せしめると、その間に電流が流れ、極を交換すると電流は停止すると云ふ現象は Edison (1880) に依て發見された處であるがこれが陰極より電子が放出される爲に外ならぬと云ふ事が、J. J. Thomson に依て指摘され、其後 Richardson 及 Dashman に依て、單位面積に對する熱電子電流と熱陰極の溫度との間に次の關係がある事が導かれた。即ち

$$I = A T^2 e^{-\frac{b_0}{T}} \dots \dots \dots (1)$$

茲に A は物質に無關係の恒數、 b_0 は電子放出を單原子氣體の蒸發と見做す時に考へられる

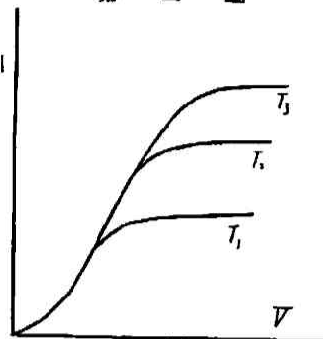
蒸發熱に比例する恒數で上述の放出電壓を考へる時は $zh_0 = e\phi$ に外ならない。(x は Boltzmann の恒數)

併しこれは、兩極間の電位差が或程度以上に達した場合にのみ認められる處であつて、それ以下の電位差に對しては熱電子電流は電位差の函數となる事(Langmuir (1913) に依て指摘された。即ち兩極間の距離が r 電位差 V の時には電子電流は

$$i = c \frac{V^{\frac{3}{2}}}{r} \dots \dots \dots (2)$$

に從て變ずる事 ($\frac{3}{2}$ 乗の法則) が理論的に實驗的に證明された。即ち $i-V$ 曲線は第2圖の如くなつて、或 V 以上では各溫度に就て一定の飽和電流に達する。この飽和電流と溫度との關係が(1)式に從ふと云ふのである。

第 二 圖



光電子放出の基礎法則¹⁾

真空中に於て金属電極を相對峙せしめその陰極金属面に光を投射すると所謂光電子が放出されるが、この時兩極間に流れる電流と光の性質とは一般に次の關係が認められる。

- (1) 光電子電流は同一單色光に對しては、その強さに比例して増大する。
- (2) 放出される光電子の最大エネルギー(之を引止めるに要する逆電壓に比例する値)はその單色光の振動數に比例し、その強さには無關係である。

この(2)の現象は、古典的な光の波動論では説明されない所である。之に對して Einstein は Planck の量子説を適用して、光量子説を立て次の如き法則を提出した (1905)。

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - P \dots \dots \dots (3)$$

茲に m は電子の質量 v は放出される光電子の最大速度、 h は Planck の恒數、 P は電子が金属表面を脱出するに要する仕事を表す。

今 ν_0 なる光を與へた時、放出電子の速度が 0 となつたとすれば

$$h\nu_0 - P = 0 \text{ 或は } h\nu_0 = P$$

即ちこの時 $h\nu_0$ は電子が金属表面を脱出するに要する仕事を表し、且つ ν_0 は、これ以下の振動數の光では電子の放出が起らぬと云ふ限界を示す故にこれを限界振動數 (Threshold frequency, Grenzfrequenz) と呼び、之に相當する波長 λ_0 を限界波長 (Longwave limit, Red limit, Roten Grehz) と呼ぶ。從つて、(3)式は次の如く表される。

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 \dots \dots \dots (3')$$

これは Millikan (1916) 等に依て實驗的に證明された所である(第四圖)。而して、 $h\nu_0$ は熱電子の場合の $e\phi_0$ に外ならない故に、前述の關係を總括すれば、電子の放出に要するエネルギーは次の如く表す事が出来る。

$$W_a - W_i = zh_0 = e\phi_0 = h\nu_0 = ch/\lambda_0$$

以下に之等の恒數を實驗的に求める方法に就て簡単に述べる。

ϕ_0 及 ν_0 (或は λ_0) の測定法

〔1〕 Richardson-Dashman の公式より

$$\log \frac{I}{T^2} = \log A - \frac{b_0}{2.303 T}$$

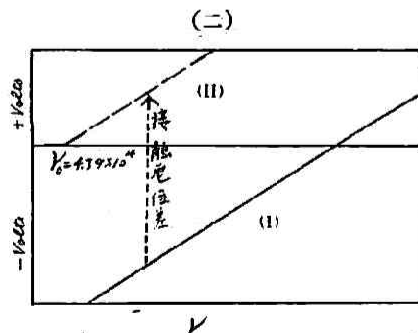
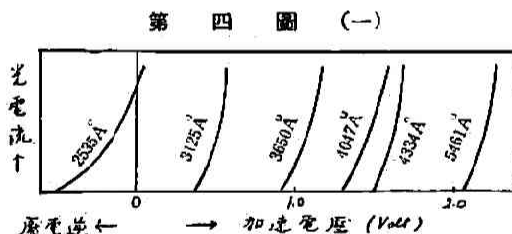
なる関係があるから、熱陰極の温度と熱電子電流とを實驗的に求めると $\log \frac{I}{T^2}$ は $\frac{1}{T}$ に對して、第三圖の如く直線關係を示し、この傾斜から b_0 が求められる。

〔2〕 熱量法：熱陰極になる極を陽極にして、電子放出を防止した場合と、陰極にして電子を放出した場合とに於ては、之を同一温度に保つのに、後の方が、餘計の電力 E (Energy input) を要する。これは電子の蒸發熱に依る差に外ならない。従て

$$E = ne\phi_0$$

但し、 n は放出電子の数で、 ne は電子電流を測定して求められる。これは Davisson-Germer⁵⁾ に依つて用ひられた方法である。

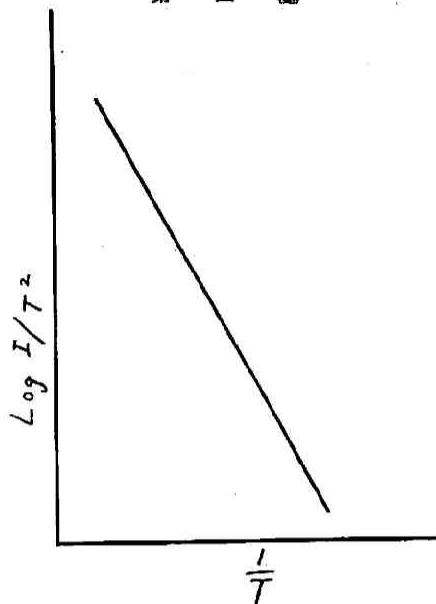
〔3〕 停止電壓法 (Stopping potential method)：光電子の最大放出速度を求める方法であつて、一定波長の光を與へながら光電管の兩極に電子の放出を妨げる様な逆電壓をかけて、光電子電流の變化を測定すると第四圖(一)の様になる。斯くして、 $I=0$ ならしめる電壓 V と ν との關係を求めて圖示すると第四圖(二)の直線 I を得る。兩極金属の種類が異なる時には接觸電位差 k を補正して直線 II を求め、之に依て放出光電子の速度が 0 なる時の限界振動數 ν_0 が求められる。



Na の限界振動數の測定 {Millikan (1916)}

する光電子電流は Richardson に依て次の如く與へられた。

第 三 圖



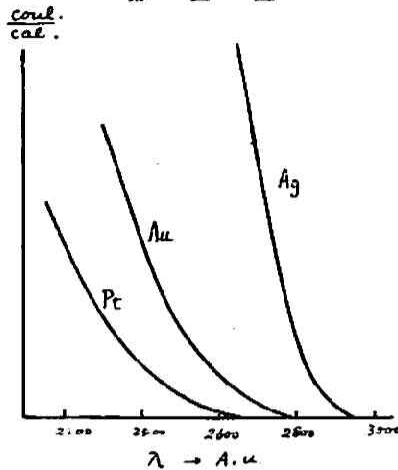
くして、 $I=0$ ならしめる電壓 V と ν との關係を求めて圖示すると第四圖(二)の直線 I を得る。兩極金属の種類が異なる時には接觸電位差 k を補正して直線 II を求め、之に依て放出光電子の速度が 0 なる時の限界振動數 ν_0 が求められる。

この方法は Einstein の法則を證明する爲に用ひられた計りでなく、Planck の恒數 h を求めるのにも用ひられたものである。

〔4〕 波長-電流曲線 (Spectral distribution curve)：各一定波長の光に對する光電子電流を圖示すると第五圖の様になる。即ちこれから、限界波長 λ_0 が直接求められる。

〔5〕 Complete photoelectric emission：加熱黑體からの全輻射を用ひた場合に生

第五圖



$$I' = A' T^2 e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}$$

従て、[1]の時の如く、 $\log \frac{I}{T^2} - \frac{1}{T}$ 曲線から $h\nu_0$ が求められる。

[6] Fowler の公式⁹⁾：金属内の自由電子のエネルギーはその極大部分を除いて殆ど温度の影響を受けぬとされて居るが、Fowler は、限界波長に近い光に依て放出される電子は、殆どこの最大エネルギーの電子に限られる故に、それに對する温度の影響が重要な意味を有する事を指摘して、次の如き関係を導いた。

$$\log \frac{I}{T^2} - B = F(x) : [x = h(\nu - \nu_0)/kT]$$

但し B は恒数である。即ち、或温度に於ける $\frac{1}{T^2}$ と

任意の $(\nu - \nu_0)$ の値に對して、 $\log \frac{I}{T^2} - \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}$ 曲線を書いて之を理論曲線とし (第六圖曲線 I) 之に對して實測の $\log \frac{I}{T^2} - \frac{h\nu}{kT}$ 曲線 (曲線 II) を畫けばこれは上の理論曲線に對して、垂直に B、水平に $\frac{h\nu_0}{kT}$ 支すらししたもの以外ならない故に、圖面から $\frac{h\nu_0}{kT}$ 従て、 ν_0 が求められる。

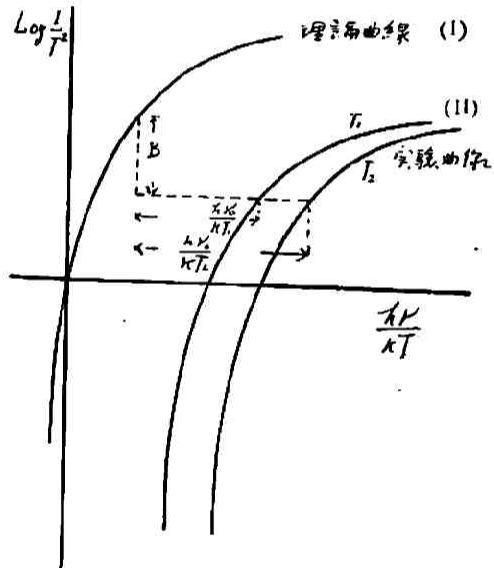
實 測 値

以上述べた様な方法に依て (1910-1933 年) の間に得られた實測値を總括して表に示せば、第一表及第二表の如くなる。

表の I 欄は特別に排氣操作を施さずして、單に機械的に研磨した試料に就て得た結果で

ある。II 欄は真空中で蒸溜したり、實驗直前に真空中で表面を削つたり、或は加熱しながら相當に排氣を行つた結果を示して居る。III 欄は、比較的最近に得られたもので、遙に進歩せる真空装置を用ひ、特別入念に加熱排氣を行つて、これ以上變化を見ない程度に至つた最も確實性を帯びた數値を示して居る。IV 欄は斯くして得られた λ_0 から計算された ϕ_0 の値を示し、V 欄は熱電子的に得られた ϕ_0 を示して居る。これ等の數値の中最も確實性を帯びたものは、太字體を用ゐた。

第六圖



第 一 表 7)

Photoelectric and Thermionic Work Functions of the Metals

Metal	Threshold wave-length (A. u.)			IV ϕ_a Photoelectric, volts	V ϕ_a Thermionic, volts
	I	II	III		
	No outgassing	Partial outgassing	Extended outgassing		
Ag	3213 3250 3364 3390	2888 3150	2610 (20°C) 2700 (800°C)	4.73 4.56	4.08 (925°C)
Al	3460 3595 3650 4132 4770 5000	3652		(2.5 to 3.6)	
Au	2625	2630 2850	2650 (20°C) 2610 (740°C)	4.82 4.73	4.42 (1050°C)
Ba	5400 to 7000				
Bi	2980 3225 3300	2835 3050		4.4 4.0	
C	2565 2615			(4.7)	3.93
Ca	3700 4000 7000	4475		(2.7)	2.24
Cd	3050 3130 3140 3302			(4.0)	
Co		3165	2900(hexagonal) 3000(f.c. cubic)	4.25 4.12	
Cs	7500	7400	6600	1.9	1.81
Cu	2665 3000 3033	2750 2955 3000		4.1 to 4.5	4.38
Fe	2870 2944	3000 3155	2620	4.72	
Ge		2880		(4.3)	
Hg	2600 3000 3040		2735	4.53	
K	>4360 6700	5500 5800 5800 6200 6500 7000 7000	5500	1.76 to 2.25	
Li	5260	4300 5200 5600 5800	5400	2.1 to 2.9	

第 二 表 ⁷⁾
Photoelectric and Thermionic Work Functions of the Metals

Metal	Threshold wave-length (Å. u.)			ϕ Photoelectric, volts	ϕ Thermionic, volts
	I	II	III		
	No outgassing	Partial outgassing	Extended outgassing		
Mg	3300 3820 7000	>3650		(<3.4)	
Mo	2854	3800		3.22	3.48 4.41
Na	5830 6100	5500 5500 6400	5000	1.90 to 2.46	
Ni	3050 3365	2700 3040	2463	5.01	(5.03)
Pb	2980 3110 3115 3550			(3.5 to 4.1)	
Pd		2800	2488	4.96	4.99
Pt	2780 2800 2810 2840 3018	<2100 2250 2540 2570 2675 2850	1962	6.30	6.27
Rb		6300 6000	5700	1.8 to 2.2	
Rh			2500 (20°C) 2700 (240°C)	4.57	4.58
Se	2200 2670				
Sn	3075 3185 3411 3500 3620	3000	(tetrag.) β —2740 (hexag.) γ —2820 liq—2925	4.50 4.38 4.21	(200°C)
Sr	6000				
Ta	3148		3050 (20°C) 3150 (700°C)	4.05 3.92	4.07
Th	3460 3700			(3.3 to 3.6)	3.35
W	2615 2735	2300 2700	2650 2570	4.58	4.52
Zn	3016 3200 3425 3760 4009	3182	3720 3460 (Single crystal)	3.32 3.57	

この表に現れた結果から吾人が推察し得る事は次の様な事である。

(1) 結果の不一致 同じ物質に就て得られた結果も、実験者が違ふと結果が夫々に異なる。その原因としては次の如きものが考へられる。

a) 試料の相違 (試料の純度の差)

b) 試料の処理の相違 (含有氣體の種類及程度の相違)

c) 實驗條件の相違 (例へば真空度, グリースの蒸氣の有無等)

(2) 排氣操作の影響 I, II, III と排氣が完全になるに従て, λ_0 が短い方に移行する (ϕ_0 が大になる) 傾向が認められる。

(3) 温度の影響 温度が高くなると λ_0 は長くなる方にずれる。

(4) 結晶形の影響 温度の差で結晶形が變ると原子容量が大になる方が ϕ_0 は小となる。

(5) 光電子の ϕ_0 と熱電子の ϕ_0 との不一致, この兩者は前述の如く理論的には一致す可きものであるが, 實驗的には夫々相當の開きがある。特に Pt, Rh, W 等は同一試料で求められたものであつて, 可成りの一致を示して居るが, 元來兩者の實驗條件が, (特に温度が) 異なる以上, 吸着物質の程度の差も考へられる上に, ϕ_0 そのものも温度の影響を受けると考へると兩者相一致せぬのが當然であらう。

以上の結果から見ても, ϕ_0 に對する氣體の影響は認められるが, その金属の (製造過程の相違に依る) 含有氣體の種類に就ては何物も與へられて居ない。

この光電效果に及ぼす特定の氣體の影響に就て爲された多くの實驗結果を總括して表に示すと第3表の様になる。

第 三 表
Effect of Gases on the Photoelectric Emission of the Metals

Metal	Effect of Outgassing	Gases which cause the sensitivity to		
		1	2	3
		Increase	Decrease	No change
Ag	(+) (+)→(-)	H ⁺ H ⁺	O ₂ , CN Methane N ₂	H ₂ , O ₂
Al	(+)→(-) (-)			
Au	(+)→(-)	H ⁺	Air	
Bi			Air	
C		NH ₃ , H ₂ , CO ₂ , Air		
Cd	(0)			
Cu				
Fe	(+)→(-)→(+)	O ₂ , H ₂		
Hg		Wax vapor H ₂ O vapor	H ₂ O vapor (trace)	H ₂ He, A, N
K	(-) (0)	H ₂ O ₂ H ⁺ O ₂ , H ₂ O, S NO	O ₂	A, N H ₂
Li				
Mg	(-)			
Mo	(-) (+)	H ₂ O		
Na		O ₂ , S, H ₂ O, etc.		
Ni	(-) (+)→(-)	H ₂	Air, O ₂	
Pb				

Pd	(+)→(-) (-)	H ₂ O ₂	O ₂
Pd-Ag alloy		H ₂	
Pt	(+)→(-) (-)	H ₂ NH ₃ O ₂ Wax and oil vapors H+	O ₂
Rh			H ₂ , O ₂
Ta	(+) (-) (0)	H ₂ O	
W	(-) (+)	H ₂ O	O ₂ (λ ₀ unchanged)
Zn	(+)→(-) (+)		

排氣の影響の項で、(+) は排氣中に光電子電流が増す事を、(-) は減少する事を示す。(+) → (-) は始め一旦増し、排氣の進行に従て又減する事を意味して居る。表に見られる様に、時には互に逆の結果を示し、茲にも完全な實驗結果の一致を見る事は出来ないが、大體次の様な傾向が認められる。

- (1) 酸素は一般に光電子放出の妨害作用を呈す。
- (2) 水素は一般に光電子放出の補助作用を呈す。
- (3) 不活性氣體の影響は殆どない。
- (4) 一般に陽電性の氣體は光電子放出を促進し、陰電性の氣體は妨害する。

電子放出能に対する吸着膜の影響

一般に陰電性原子が金属表面に吸着した場合には比較的陽電性な金属原子との間にイオン形式の結合が起り、陰イオンを外にした吸着層が出来ることが豫想されるが、若し然りとすればこれは金属面に負電荷を帯びたグリッドを極端に近付けた場合と見做され従て、電子放出は著しき妨害を受く可きであると考へられる (Adion grid theory)⁸⁾。實際金属面に酸素やハロゲンを作用させると熱電子光電子の放出は著しく減少する。一般に酸化され難いとされて居る金属例へば Pt. や Au の如きものも其表面は容易に酸素を以て覆はれこの吸着層を除去する事は相當困難である。而してこの吸着層の存在はその金属面の電子放出能を著しく低下するばかりでなく、化學反應力も著しく低下させる事が知られて居る。これは Fe, Ni, W 或は Zr でも極めて純粋な面は Hg に依て濡らされるが、一旦空氣中に出した面は殆ど Hg と作用しないと云ふ事からも推察される。又 Whalley-Rideal⁹⁾ 等の研究に依れば斯くの如く酸素で覆はれた Au の面は純粋の Au に對して約 1.56 Volt 高い電位を示すがこれは酸素の吸着原子が陰イオン層を形成して居る證據と見る事が出来る。

又極めて陽電性の強いアルカリ金属の蒸氣や水素は上の酸素とは逆に金属面上に吸着して陽イオン層を形成する事が豫想され、従て Adion grid theory に依て、金属の電子放出能が著しく増大されねばならぬ事になるが、これは實驗的に確められた處である。

特に Cs や K の如き蒸氣は赤熱された陽極 W に衝突して陽イオンとなり陰極に集められる事は實驗的に示されて居る。又 Finch-Stimson¹⁰⁾ 等の研究に依れば加熱せられた金属面に酸素や水素が吸着する時には、金属が夫々正或は負に帯電する事がわかるが、之に依て見ても、酸素は陰イオン、水素は陽イオン形式の吸着層を形成して居る事が推察される。又 Coen¹¹⁾ 等

の研究に依つても Pd, Ni 及び Fe 内に吸収された水素の少く其一部はプロトンの形即ち陽イオンの形をとつて居ると考へられる。斯くの如き表面イオン吸着層が金属の電子放出能に重大な影響を齎らすと云ふ事は最も自然な事であらう。

W と 酸 素

Langmuir¹²⁾ 等の研究に依れば W 線條を酸素中で 1500° K に熱すると、W は酸素と化合して WO₃ の形をとつて、直ちに蒸發する。酸素の壓力 10⁻⁶ mm, W の溫度 1300° K に於ては、酸素イオンの強固な吸着層を生じ、同時に熱電子放出能は $\frac{1}{100}$ 乃至 $\frac{1}{100000}$ の程度に減少する。(φ₀=9.2 volts: 純 W の φ₀=4.56 volts) この酸素の蒸發は 1500° K 以下では殆ど起らず、2000° K に至れば相當激しく蒸發する。この蒸發の溫度係數からこの吸着酸素の蒸發熱は 162 kg. cal./gram atom なる事を知るがこの値は酸素分子の分解熱に比し遙に大であるからこの吸着は化學結合的なものと推定される。且つ φ の變化から O は表面陰イオンの形にて結合して居ると考へられる。

尙この酸素吸着膜を有する W 上に Cs の薄膜を吸着させると、單に W 上に Cs を吸着させた時に比し、又遙に φ は小となり、電子放出能が著しく増大する。一般に W 上のアルカリ或はアルカリ土類金属の薄膜の電子放出能に對する影響は實用的にも理論的にも、極めて重要な意味を有するものであるが、之に就ては後の機會に譲り、唯それらの吸着膜の φ を表示して、影響の大いさを暗示するに止める。而してこれらは皆表面イオンの影響としてよく説明される現象である。

第 四 表¹³⁾

表 面	φ (volts)	表 面	φ (volts)
W	4.52	Pt	6.27
[W]-Li	1.83	[Pt]-Na	2.08
[W]-Cs	1.36	[Pt]-K	1.60
[W]-O-Cs	0.714	[Pt]-Rb	1.56
[W]-Th	2.62	[Pt]-Cs	1.38
[W]-BaO	1.66	[Pt]-BaO	1.05

金属の光電子放出能に對する原子狀水素の 影響及び金属の觸媒能に關する考察

Suhrmann¹⁴⁾ はアルカリ金属や水素が W や Pt 等比較的 φ の大なるものに吸着して、φ を低下させる現象を、吸着原子が Pt や W の表面で + を外側として、分極 (或はイオン化) する事に歸し、この爲の φ の變化 Δφ は次の如く與へられると考へた。

$$\Delta\phi = 2\pi Np$$

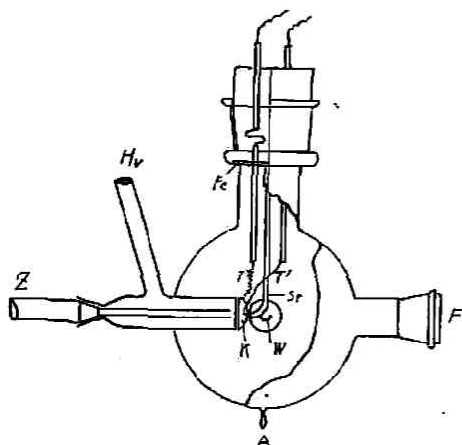
但し、N は單位面積の吸着双極原子 (吸着イオン) の數、p は分極度を表しこれは兩極間の距離を d とすれば上式は下の如く書直される。

$$\Delta\phi = 2\pi Ned$$

即ち、一定の金属面に對して、種々の吸着双極子が出来る時には Δφ を知る事に依て p 從て分極度がわかると云ふ事になる。又表面分極性は結局その表面の電場の強さに比例し、而してその表面電場の強さは表面の電子親和力に外ならぬ故にその電子放出電壓 φ に依て定義される筈であると考え、一定の吸着物質に對する種々の金属面の Δφ は、その金属の φ との間に函數關係があるであらうと云ふ事が豫想される。

又金属表面に於て上述の如き分極或は其他の電氣的歪曲が起れば、當然それが吸着物質の化學性に影響を及ぼす可きであるから、Δφ は又その金属面の表面觸媒能とも關係がある事と豫想される。斯くの考へに基いて彼は次の如き實驗を試みた。

第七 圖

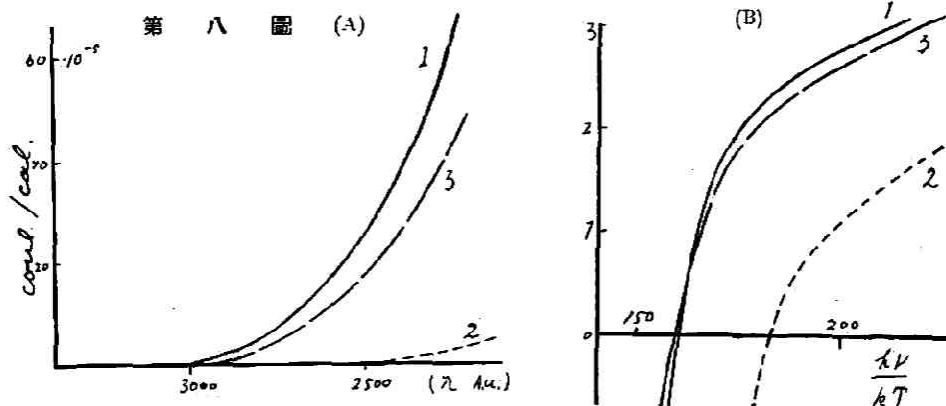


實驗裝置及操作

第七圖に於て、皿狀の白金極 K の凹面を S を中心にして、Fe を磁石で移動しながら W の方向に向ける。W は凹面に直角に向ふ側から挿入されたタングステン線條であつて、之を熱陰極として、電子衝撃に依て K の真空排氣に用ゐたり、或は之に Ag, Tl, Al 等を附着せしめて、加熱蒸發に依て、K 面に任意の清淨な金属面をつくつたりする。次にこの表面を F の方向に向け、F からこの面に對して種々の單色光を投射して、この時放出される光電子を鍍銀した容器内壁に受け、陰極 K と陽極 A (加速電壓 100V) との間に流れる電流を測定する。次に K を Z の方向に向け、Z へ流れ來り H_v に排出される所の原子狀水素を含んだ水素氣流 (0.2 mm) をこの K の凹面に受ける。この時 K の表面に於て水素原子の再結合反應が起る爲に K の溫度が上昇する。この K の溫度の時間的變化を T-T' なる銅コンスタンタン熱電對に依て測定して、その表面の觸媒能の比較値を求める。この水素を吸着した K を又 F に向けて再び光電子電流を測定して ϕ を求めるのである。

實驗結果

[Pt]-H の場合を例にとつて實驗結果を圖示すると第八圖の様になる。



即ち、第八圖 (A) は電流波長曲線、(B) は Fowler の公式に依て作圖したものであつて、夫々曲線 (1) は水素處理を行つた Pt、曲線 (2) は之に電子衝撃を施しながら排氣した場合、(3) は之に又水素處理を施せる場合の光電感度を示すものであつて、電子衝撃に依て吸着水素を脱離させると感度が著しく低減し、水素處理で再び恢復する事を明瞭に示して居る。

其他 Ag, Al 及び Tl に就て行つた結果を總括すると第五表及第六表の様になる。

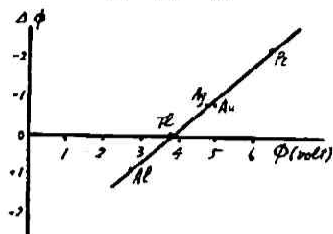
第五 表

表面處理 [Pt]-H	ϕ_0 volt	λ_0 mμ
H 原子 吸着	4.15	297
電 子 衝 撃	4.54	271.5
H 原子 吸着	4.16	296
空 中 加 熱	4.72	261
水素原子吸着 (曲線 1)	4.07	303
電 子 衝 撃 (曲線 2)	4.51	272
水素原子吸着 (曲線 3)	4.07	303

第 六 表

	[Ag]-H	[Al]-H	[Ti]-H
表 面 處 理	ϕ volt	ϕ volt	ϕ volt
真空蒸溜表面	4.35	2.97	3.65
水素原子吸着	3.99	3.62	3.64
電 子 衝 撃	4.40	2.81	3.70 (蒸溜面)
水素原子吸着	3.99	3.61	3.69

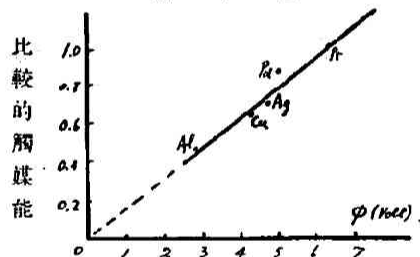
第 九 圖



以上の結果から水素処理に依る ϕ の変化 $\Delta\phi$ と ϕ との間には第九圖の様な関係がある事を知る。(Au は他の研究結果より引用された) 即ち、 $\Delta\phi$ - ϕ 線は大體直線となるが、原點は通らない。これは Ti を境として ϕ が Ti より大なるものと小なるものとは水素原子の表面吸着の電氣的形式が逆になる事を意味して居る。即ち Ag, Au, Pt 等の上では水素原子は陽イオン形式をとるが、 ϕ が 3.75 より小さい金属表面では吸着水素は金属から電子を奪ふ事になる。従て、アルカリ金属の様に ϕ の小なる表面では陰イオンの形をとる事が期待されるが、實際水素化アルカリに於ては、水素が陰イオンとして結合すると考へられて居る。

又表面反應に依る單位時間の發生熱を觸媒能の基準にとつて、Pt の場合を標準とし之を 1 にとると、觸媒能と ϕ との関係は第十圖の様になる。但し、Pd, Cu 等は他の文獻より引用された比較値をとつたものである。

第 十 圖



即ち圖に見られる様に觸媒能が大體 ϕ に比例して居る事が認められる。而して前圖に見る様に大體吸着原子の分極度が ϕ に比例して居る事から見ると、觸媒能も亦分極度に比例する事になる。この觸媒能は、水素の電子親和力の爲に生ずる金属の電子偏位には恐らく影響がない事と思はれる。何となれば、水素原子の活性化は ϕ の變化量よりも寧ろ吸着水素の電氣的歪曲の程度に依て定まると考へられるからである。

要するに電子放出能の方面から見て、金属表面に吸着した水素が或種の電氣的歪曲を受ける事、及び金属の觸媒能が電子放出能に密接な関係があると云ふ事が推察される。(7. 15. 1935)

文 献

- 1) Hughes-Du Bridge, Photoelectric Phenomena, 218 (1932).
- 2) Reimann, Thermoionic Emission, 13 (1934).
- 3) Koller, Physics in Electron Tubes, 6, 98 (1934).
- 4) (1) p. 7.
- 5) (2) p. 11.
- 6) (1) p. 244.
- 7) (1) p. 75, 76, 78.
- 8) Becker, Trans. Am. Elec. Chem. Soc., 55, 153 (1929).
- 9) Whalley-Rideal, Proc. Roy. Soc., 140, 484 (1933).
- 10) Finch-Stimson, Proc. Roy. Soc., 116, 379 (1927), 124, 356 (1929), 144, 307, 144, 320 (1934).
- 11) Coen-Sprecht, Z. Physik, 62, 1 (1930), 71, 179 (1931).
- 12) Langmuir, Chem. Rev., 13, 147 (1933).
- 13) (1) p. 86.
- 14) Suhrmann, Z. physik. Chem. [B], 28, 215 (1935).