超高真空におけるNi蒸着膜のガス吸着

電気通信研究所 織田 善次郎

ADSORPTION OF GASES ON EVAPORATED NICKEL FILM IN AN ULTRA-HIGH VACUUM SYSTEM

Zenjiro ODA

(Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph
and Telephone Public Corporation, Musashino-shi, To-
kyo)

The kinetics of the initial fast adsorption of carbon monoxide and hydrogen on evaporated nickel films has been investigated by a flow method. The ultimate vacuum obtained is 1×10^{-9} mmHg and the surface of the film can be kept clean during and after evaporation. There are two distinct differences in the rate of chemisorption between carbon monoxide and hydrogen. The sticking probability of carbon monoxide is estimated to be nearly 1 at 0°C on clean surface and remains constant until the surface is covered to some extent. With hydrogen, however, it is about 0.1 at the same condition and begins to decrease at a lower coverage.

Applying the potential energy diagram proposed by Lennard-Jones to the above systems, the difference in the initial value of sticking probability is explained as due to the difference in type of chemisorption, i.e., carbon monoxide chemisorbs without dissociation, whereas

hydrogen does with dissociation. The difference in the decrease of sticking probability with adsorption is considered to be due to the difference in mobility of adsorbate on the surface; at room temperature surface migration is easy for hydrogen, but not for carbon monoxide. The chemisorption model proposed here can be extended to the slow adsorption of carbon monoxide previously reported.

1. 序

金属蒸着膜上の H_2 , CO の化学吸着は, その速度より見て急速なる初期段階とそれに続く緩慢な後期段階に区別され, 又吸着量の上では前者は全吸着量の約80%を占めることは筆者¹⁾も含めて多くの研究者により認められている。このように蒸着膜の吸着の大部分は初期段階によつて占められているにも拘らず, 従来の研究はすべて定容法で行われて来た為, 初期速度の検討は全然行われず, 唯単に“瞬間的な吸着”としてあつてあり片付けられて来た。そして, 残りの後期の緩慢吸着については測定 of 容易なせいもあつて, 詳細な議論が行われ, Beeck 一派²⁾の内部吸収説に対し Trapnell 一派あるいは Tompkins 一派(英国)は表面吸着説を唱えている状況である。併しながら金属蒸着膜を対称に選ぶ元来の目的は, 酸化物の水素還元で得られる金属粉末では実現不可能な清浄な表面を得ることにある。それにも拘らず, 清浄表面上での過程である初期吸着を看過して, 既に80%以上吸着ガスで覆われた表面上の吸着速度を論ずるだけでは速度論として甚だ不満足な結論しか得られない。

一方最近に到つて 10^{-10} mmHg あるいはそれ以上に高度な超高真空を実現し, 且測定し得る超高真空技術が発展して来た。⁹⁾ これを用いて1953年Becker と Hartman¹⁰⁾ はWフィラメント上の N_2 の極めて早い吸着速度の測定に成功した。彼等は表面に衝突した分子の中, そのまま捕えられる分子の割合を固着確率(sticking probability)と名付け, それを測定することにより清浄表面上の化学吸着機構に新しい考え方を提出した。

筆者は先に Becker 等の流通法を用いてBa ゲッター膜のゲッター速度の測定を試み¹¹⁾はば目的を達したが, 今回はNi 蒸着膜に適用し, CO および H_2 の固着確率を求め蒸着膜の粒状構造を考慮に入れることにより初期段階の機構を明らかにした。更に前報¹⁾の結果と相まつて CO 吸着の全過程を速度論的立場から統一的に解釈した。

II. 測定原理

第 1 図

イオンゲージ 2

第1図の如き排気系を考えよう。仮に毛細管Cが閉じられた場合、容積Vの球がコンダクタンスFの細孔を通して排気されている時、イオンゲージの排気作用を無視するとV中の分子数の変化は次のKnudsenの式で与えられる。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{V}{kT} \frac{dP_1}{dt} = - \frac{F}{kT} (P_1 - P_2) \quad (1)$$

毛細管を開き、ガス溜 ($P_R \gg P_1$) からV中にガスを流し込む時、毎秒入る分子数Cは温度一定ならば P_R のみの函数で、ガス溜の容積が充分大きければ測定時間中一定と見做し得る。従つて

$$\frac{V}{kT} \frac{dP_1}{dt} = C - \frac{F}{kT} (P_1 - P_2) \quad (2)$$

に従つてV中の圧力 P_1 は上昇する。定常状態に達すると

$$dP/dt = 0$$

$$\text{従つて} \quad E = \frac{F}{kT} (P_1 - P_2)_0 \quad (3)$$

しかるにV中にNi蒸着膜が存在し、またイオンゲージは動作中排気作用を有するから、これらの排気速度をそれぞれ S_p, S_g とすると、毎秒系内で消失する分子数は $(S_p + S_g) P_1 / kT$ であるから(2)により

$$\frac{V}{kT} \frac{dP_1}{dt} = C - \frac{F}{kT} (P_1 - P_2) - (S_p + S_g) \frac{P_1}{kT} \quad (4)$$

(3), (4)より, S_p および t 時間後の吸着分子数 n_a はそれぞれ次式で与えられる。

$$S_p = \frac{1}{P_1} \left\{ F(P_1 - P_2)_0 - F(P_1 - P_2) - S_g P_1 - V \frac{dP_1}{dt} \right\} \quad (5)$$

$$n_a = \frac{1}{kT} \int_0^t S_p P_1 dt \quad (6)$$

一般に(5)式の右辺第4項は他に比べて小さいので無視出来る。又 S_g は F に比べて充分小さければ無視出来るが、後述の如く H_2 の場合には著しく大きいので、個々の場合について考慮すべき項である。そこで(5)式より

$$S_p = \frac{1}{P_1} \left\{ F(P_1 - P_2)_0 - F(P_1 - P_2) - S_g P_1 \right\} \quad (5')$$

それ故, F, S_g 既知の系では P_1, P_2 を時間と共に記録すれば, S_p, n_a は計算により簡単に求め得る。

今, N_i 表面上のガスの固着確率を s とすれば, 圧力 P の時の吸着速度は

$$\frac{dn_a}{dt} = s \nu P \quad \left(\text{但し } \nu = \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T}} \right) \quad (6)$$

で表わされる。一方膜の表面積を $A \text{ cm}^2$ とすると吸着速度は(6)式から

$$\frac{dn_a}{dt} = \frac{S_p}{kV} \frac{P_1}{A} \quad (7)$$

となる。(6), (7)より

$$s = \frac{S_p}{\nu \cdot A \cdot k T} \quad (8)$$

この実験では $A = 5.0 \text{ cm}^2$ $T = 273^\circ \text{K}$ であるから

CO に対して $S = 1.69 \times 10^{-6} S_p \text{ (cc/sec)}$

H_2 " $S = 4.47 \times 10^{-7} S_p \text{ (cc/sec)}$

なる関係がある。

III. 実験

3-1 実験装置及び試料

装置の概略を第2図に示す。図の点線で囲んだ部分は超高真空系で大小2個の電気炉で

約 450°C にベークアウトし、他は試料ガスを貯蔵、流入するガス操作系を構成しており、それぞれ別の Hickman pump で排気する。L は電磁的に開閉可能なグリースレスコックでそのすり合せの下部に小孔 F を設け、排気中は開き、測定中は閉じて蒸着球の排気速度を制御する。孔のリークコンダクタンスは CO の時は 67 cc/sec 、 H_2 の時には 51 cc/sec である（それぞれ別のグリースレスコックを用いた）。

ES はイオンゲージ中に生成した荷電粒子の Ni 蒸着球内への侵入を防ぐ目的で挿入した静電遮蔽電極であるが、イオンの影響は全く認められなかつたので H_2 の場合には省略した。圧力は Bayard-Alpert 型イオンゲージで測り、その真空係数は CO に対し 1.05×10^{-4} 、 H_2 に対し $2.5 \times 10^{-4}\text{ mm}/(\mu\text{A}/\text{mA})$ である。¹²⁾ 電子電流は制御回路により一定に保ち、特に $(\text{IG})_1$ では排気作用を減らすため測定時には CO では 0.5 mA 、 H_2 では 0.1 mA に下げて用いたが $(\text{IG})_2$ は正規の電子電流 5 mA で使用した。又イオン電流は 10^{-11} A の感度を有するタケダ理研製 $\mu\mu$ 電流計 MM-II 型で読んだ。

第 2 図 実験装置
(39)

ガス流量は毛細管リークが不変のため、ガス溜の圧力を変えて調節した。COでは $C = 5 \sim 9.5 \times 10^{-3} \text{ cc mm/sec}$, H_2 では $C = 3 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cc mm/sec}$ であつた。

3-2 試料

Ni 蒸着球；前報で用いたのと同じの径 0.5 mm の純Ni線※6cmを H_2 処理後へアーピン型に曲げ、末端冷却を除くため両端に 0.29 mm のW線を約 10 mm 纏いで 0.8 mm Mo 封入線に点溶接し、第3図の如く封入する。予

め 10^{-7} mm Hg の真空中でかなり蒸発する迄高温で加熱ガス出した後、蒸着膜を稀硝酸に溶解、水洗、乾燥後装置に取付ける。このような予備ガス出しによりNiからの放出ガスは激減し蒸着中でも $2 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-9} \text{ mm Hg}$ の真空を保ち得る。

CO；粉碎した蟻酸ナトリウム結晶末を真空中で 120°C に加熱した濃硫酸中に落して発生 5%ピロガロールを含んだ 50%苛性カリ水溶液、濃硫酸、無

水硫酸、液体酸素トラップを通して精製後、可碎栓付の 1ℓ ガス溜若干个に貯えて封じ切り、測定毎に新しいガスを用いる。

H_2 ；第2図のガス溜に直接Pd盲管を繋ぎそれにニクロム線を巻いて市ガス※※雰囲気中で加熱し、その中に含まれる H_2 を所定の圧力迄拡散させて貯える。※※※※これも測定毎に新し

第 3 図 蒸着球の構造

※ 分光分析により検出された主な不純物は Co, Mg, Mn, Si, Al, Fe, Cr であつて $10^{-3}\%$ の桁の量、純度 99.9%。

※※ 東京ガス株式会社の供給市ガス中の H_2 含有量は 31.1%。

※※※ この方法で得た H_2 は質量分析では不純物が検出されなかつた。

いものと入替える。この実験では試料ガス中に微量（例えば0.01%）の不純ガスが混入しても測定結果の再現性は著しく悪くなるので、ガスの純度および蒸着中の放出ガスには特に注意を払った。

3-3 実験操作

本実験では清浄な表面を作り、それをそのまま維持することが第一条件として要請される。そのため少くとも 10^{-9} mmHg の超高真空を得る必要がある。かかる真空中ではイオンゲージの排気作用により O_2 , H_2 等は選択的に除去される故、残留ガスの大半は炭化水素、 N_2 および稀ガス類ではないかと想像される。 N_2 および稀ガス類は常温ではNiに吸着しないから、Ni表面を汚すガスとしては炭化水素および極微量の O_2 , H_2 であるが、これらの分圧は 10^{-10} mmHg 以下の桁と考えられ、一応清浄な表面として取扱得るであろう。

測定前の排気操作はこの実験のKey Point となるので、相当丁寧に行つた。Hickman ポンプで排気しながら系を $450^\circ C$ に約4時間ベークアウトした後先ずトラップの炉を外して液体酸素で冷却、炉を徐冷する。略々 $200^\circ C$ 位に下つた時炉を外ずして、ガラス壁が熱い中にNi線に4~4.5Aの電流を流して赤熱、同時にイオンゲージを約20分間電子衝撃（ $V = 410 \sim 430$ V, $I_e = 40$ mA）でガス出しする。このような操作を3~4日繰返すことによりNi線のガス出し中でも $1 \sim 3 \times 10^{-9}$ mmHg に確実に到達出来る。事例を挙げると

例	1	例	2
	(Ni線を前以てガス出しせる場合)		(Ni線をガス出ししない時)
第1日	(0) 5×10^{-8} mmHg		2.3×10^{-7} mmHg
第2日	(0) 6.6×10^{-9}		(0) 1.4×10^{-7}
			(n.0) 5×10^{-9}
第3日	(0) 5.5×10^{-9}		(0) 7×10^{-9}
			(n.0) 6.6×10^{-9}
第4日	(0) 1.3×10^{-9} 蒸着中における最高ガス圧力 $= 7.7 \times 10^{-9}$		(0) 5.5×10^{-9}
			(n.0) 2×10^{-9}
第5日	(0) Ni線のガス出し中 (n.0) Ni線のガス出し中止後		(0) 2×10^{-9} (n.0) 1.1×10^{-9} 蒸着中における最高ガス圧力 $= 4.5 \times 10^{-8}$
	(41)		

蒸着条件：バルブを水中に浸し加熱電流 $5.4 \sim 5.6 \text{ A}$ にて 10 分間蒸着した後， 90°C の熱湯中 熱湯中で 10 分間焼鈍する。蒸着量は CO の場合 $1.3 \sim 1.4 \text{ mg}$ ， H_2 の場合 $1.1 \sim 2.0 \text{ mg}$ である。見掛の表面積は約 50 cm^2 だから厚さに換算すると平均 $228 \text{ \AA/mg}$ で透明な膜である。

Ⅳ 実 験 結 果

4-1 CO 吸 着

第4図に 0°C における測定結果の一例を示してある。蒸着膜のないとき、もしくは一旦ガス吸着させた後には、曲線Bに示す如くガス導入3分後には、球内の圧力はほぼ一定値を示し、定常状態になつたことがわかる。それ故極初期を除けば、イオンゲージの排気作用は無視して差支えない。一方新しい膜に対しては曲線Aに示す如く、導入直後に 10^{-9} mm の桁の小さな圧力ピークが現れるが、一旦下つて暫らく一定圧力を示した後急激に上昇し、定常状態に近づく、初期の異常ピークの高さは実験毎に若干異なるが恐らく水銀カットオフを下げた時に出る非吸着性不純ガスではないかと思われる。この $P-t$ 曲線から(5),(6)および(8)式により $A = 50 \text{ cm}^2$ (見掛の表面積)を用いて $n_a - t$ ， $S - n_a$ 関係を求めると第5図および第6図の如くなる。

第 4 図 $p - t$ 曲線

第 5 図 吸着速度の時間的变化 ($T_a = 0^\circ \text{C}$)

第 6 図 固着確率の变化
(44)

この場合吸着初期においてはイオンゲージの読みをそのまま用いると $S > 1$ となり明かに固着確率の定義と矛盾する。この原因はイオンゲージの読みが蒸着球内の真の圧力より低い値を示すことに基ずくと考えられる。今第7図の如き系において

第7図 蒸着球イオンゲージの配置

場合を考えて見る。イオンゲージ内の圧力 P_g と蒸着球C内の圧力 P_1 の関係は途中の導管のコンダクタンスを S_L 、Fのそれを S_F とすれば

$$P_1 = P_g + \frac{S_F}{S_L} (P_g - P_2) \quad (9)$$

で与えられる。 $S_F = 6.7 \text{ cc/sec}$ 、 $S_L = 3000 \text{ cc/sec}$ 、であるから $S_F/S_L = 0.022$ 従つて $P_1 = 1.02 P_g$ となり、幾何学的構造の上からは上述の $S > 1$ なる結果は理解できない。

一方蒸着球を注意してしらべると、Niはバルブの内壁のみならず、導管の曲り目Dの内壁にも極僅かながら蒸着していることを認めた。もしCOのSが1とするとHから噴出した分子流はバルブを球と仮定すると内壁全体に一樣に衝突し、排気孔Bを通り抜けた分子はD面に当り、そこで全部捕えられてイオンゲージに入らぬため、その読みはC内の圧力より遙かに低くなることは明かである。即ち曲り目Dの膜が圧力差の原因をなしている。このような状況の下では真の P_1 は求められないので、見掛け上 $S > 1$ の時は $S = 1$ と見做した。但しD部の膜上ではガスを吸着するにつれて、速やかにSが減少する故、吸着量が増すと上述の心配は不要で、イオンゲージの読みをそのまま球内の圧と見て構わない。

第6図で示すように、ある吸着量迄はSは1でそれを越すと急激に低下し $10^{-1} \sim 10^{-2}$ の範囲で急曲を描く。このSが下り始める時の吸着量は膜の状態により若干違ふが $1.9 \sim 2.5 \times 10^{15}$ 分子/cm² で、平滑な表面上の平均Ni原子密度 1.5×10^{15} 原子/cm² に近似し、

若干の凸凹を考慮すればほぼ外部表面上の単分子吸着量 ($\text{CO}/\text{Ni} = 1/1$ として)に近いのではないかと想像される。而してこの急激なる下りは別の構造の球においても現れるし、又特徴的な彎曲も常に見られることから、これらの現象は膜自身の上のSの変化と見做すべきで、測定系固有の誤差とは思われない。又吸着温度の効果は、 0°C においても見掛上 $S > 1$ となるので、詳細に検討出来なかつたが、 -78°C における測定結果では $S > 1$ の傾向は 0°C より更に著しく、流入ガスはほとんどイオンゲージに到達しない。 $(P_g = 1.5 \times 10^{-9} \text{ mmHg}$ から $P_g = 1.8 \sim 2 \times 10^{-9} \text{ mmHg}$ になる程度) ことからSは増大していると想像される。吸着量については $S = 10^{-4}$ の時の値を前報¹⁾の急速段階のそれと比較して見ると第1表に示す如く大体一致していることから、 $S = 10^{-4}$ 迄の吸着が定容法で定義した初期段階に相当している。

第1表 流通法と定容法の初期吸着量の比較

定容法 Ni 膜表面積 80 cm^2

実 験	Ni 重量	最終圧力	初期吸着量	Ni/mg 当り初期吸着量
C-1	3.3 mg	$< 1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$	6.75×10^{-16} 分子	2.05×10^{16} 分子
C-17	3.3	"	66.3	20.1
d-3	3.4	"	60.3	17.7
d-5	3.2	"	59.6	18.6
			平 均	19.2

流通法 Ni 膜面積 50 cm^2 $S \div 1 \times 10^{-4}$

E-1	$\sim 1.1 \text{ mg}$	5.8×10^{-5}	2.30×10^{16} 分子	2.09×10^{16} 分子
E-2	~ 1.3	1×10^{-4}	23.2	17.8
E-6	1.3	5.4×10^{-5}	27.8	21.4
E-7	1.3	4.5×10^{-5}	23.8	18.3
E-8	1.4	7×10^{-5}	28.0	20.2
			平 均	19.7

4-2 H₂ 吸 着

第4図に $P-t$ 曲線の一例を示している。しかしブランクテストにおいてCOに比べて定常状態に容易に到達しないし、 $(IG)_1$ のフィラメントを消すと $(IG)_2$ の読みが増えることからイオンゲージの排気作用がかなり著しいことに気付く。 $I_e = 0.1 \text{ mA}$ としてイオンゲージの排気速度 S_g を本実験とほぼ同じ条件で測定して見ると第8図の如くなるが、再現

第 8 図 イオンゲージのH₂ クリーンアップ $I_e = 0.1 \text{ mA}$

性に乏しい。ここで横軸にはゲージによる排気量(クリーンアップ量 Q_c をとつてある。) H_2 に対するイオンゲージのクリーンアップは電氣的なものではなく、熱W線上で H_2 分子が解離して原子状Hとなり管壁に吸着する所謂化学的クリーンアップなる故、W線の温度を一定にしておくと、 I_e の有無に関せず排気作用が起つている。さて S_g は Q_c と共に低下するので、(5)式において S_g を Q_c の函数と考えて第8図の曲線から Q_c に対する S_g を求めて(5)式に代入する。

次にこの S_g のためにバルブとゲージの間に圧力差が生ずる。(9)式と同じ記号を用いると定常状態では

$$\begin{aligned} P_1 &= P_g + \frac{S_F}{S_L} (P_g - P_2) + \frac{S_g}{S_L} P_g \\ &= \left(1 + \frac{S_F + S_g}{S_L}\right) P_g \quad (\text{但し } P_g \gg P_2 \text{ のため}) \end{aligned} \quad (10)$$

$S_L = 51 \text{ cc/sec}$, $S_L = 3000 \text{ cc/sec}$ とすれば、例えば $S_g = 250 \text{ cc/sec}$ のとき $P_1 = 1.10 P_g$, $S_g = 10 \text{ cc}$ のときは $P_1 = 1.02 P_g$ となるので、この点考慮して P_g から P_1 を求める。又流入速度Cを実験的に求める際も $(IG)_1$ のクリーンアップを除くため $(IG)_1$ のフィラメントを消して $(IG)_2$ の読みから、既知の $P_1 - P_2$ 関係を用いて、 P_1 を求める。

このようなイオンゲージのクリーンアップに対する補正を行い、(5)', (6), および(8)式より $S - n_a$ 関係を求めると第6図の如くなる。 $S < 10^{-4}$ ではクリーンアップによる誤差が顕著になるので、吸着量は求められない。図から明かな如く、吸着温度が高い程 S は減少するが、何れの場合も吸着量と共に漸次減衰して行く。又膜厚は S の初期値を余り左右しないが、吸着量は厚さと共に増す傾向にある。

V. 考 察

5-1 蒸着膜の構造と sticking probability の関係

¹³⁾
電子顕微鏡写真から明かな如く、蒸着膜は多数の微結晶の集合であつて、その表面はかなり凹凸が激しい。一方ガス吸着量から推定される“真の表面積”は厚さに比例して増すことから吸着ガスの大部分は顕微鏡写真には現れない微細な内部表面に迄拡散して入るものと想像される。それ故、気相からの直接衝突に有効な部分は凹凸した外部表面のみでこれは“真の表面積”
(48)

の一部分に相当するにすぎない。更に第9図の如き表面の断面を考えるに一方向からの分子流に対し突起は反対側に影を作る故、衝突に有効な面積は凹凸をならした平坦な見掛の面積に等しくなるであろう。それ故、4-1で述べた如く見掛の面積に対して δ を計算した。併しながらこの場合第9b図に示す如く孔の内面に衝突した分子は孔の中で何回か衝突を繰返

第9a図

第9b図

した後吸着することもある。例えば1個の分子が平均 n 回衝突した後吸着するとせば、見掛の $\delta \cdot P$ を $\bar{S}$ 、滑らかな面に対するそれを S で表わすと

$$\bar{S} = 1 - (1 - S)^n \quad (11)$$

なる関係にある。従つて著しく深い不規則な孔だと n は大きいから $\bar{S}$ と S の差は開いてくる。この研究では表面構造と $\bar{S}$ の関係は測定していないので、 n をどの位に見積つてよいか判らないが膜厚、Anneal の程度、電子顕微鏡写真等から推定して表面に特に深い孔があるように思われず、 n は小さいと考える。

以上の理由から“真の $\delta \cdot P$ ”の値は蒸着膜では決定し難いが、見掛の値を比較することにより、COの方が H_2 より大きな $S \cdot P$ を有すると考えても構わないであろう。

5-2 Sticking Probability と化学吸着機構

清浄な金属表面上の化学吸着機構に関しては Becker¹⁴⁾および Ehrlich^{15), 16)}の詳細な報告が発表されている。それを要約すると、(1) ガス分子が表面に衝突すると、それは弾性衝突して跳ね返るか、もしくは弱い相互作用を受けて物理吸着される。(2) 物理吸着分子は表面上を動き廻っている間に熱エネルギーを得て脱着するか、もしくは不可逆的な化学吸着に遷移する。今表面に物理吸着せる分子数を n_1 分子/cm²とし、これは表面の有効吸着点の数に比べ充分少いと考える。 k_1 を蒸発速度恒数、 k_2 を化学吸着層への遷移速度恒数とすると化学吸着速度は

$$(49)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_2 n_1 \quad (12)$$

にて表わされる。ここで n_2 は化学吸着原子数を示す。さて凝縮係数を 1 とおくと、物質収支の条件から、気相からの衝突数は物理吸着層の生成速度、その層からの蒸発速度および化学吸着層への遷移速度の和に等しくなければならぬ。すなわち

$$\frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{dn_1}{dt} + n_1 k_{-1} + n_2 k_2 \quad (13)$$

これを解くと

$$n_1 = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot \frac{1}{k_{-1} + k_2} \{ 1 - \exp(-(k_{-1} + k_2)t) \} \quad (14)$$

となり時間と共に n_1 は増えて行く、それ故 $t = \infty$ すなわち定常状態における物理吸着分子数は

$$n_1 = \frac{1}{k_{-1} + k_2} \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (15)$$

(12), (15) より化学吸着速度は次式で表わされる。

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (16)$$

従つて、全衝突分子の中、化学吸着に移る分子の割合すなわち s 、 p 、 S は

$$S = \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (17)$$

で定義される。(17) 式は化学吸着が不可逆過程であること、物理吸着層は定常状態にあるという 2 つの条件が充される時は常に成立する一般式である。

次に k_{-1} 、 k_2 の物理的意味について考察する。簡単のため均一表面について考える。Lenard-Jones¹⁷⁾ によれば吸着のポテンシャルエネルギー曲線は第 10 図の如く表わされる。曲線 M は物理吸着、A は化学吸着のポテンシャルを表わす。系のエネルギーは分子が金属表面から無限遠に離れている状態を零にとつてある。曲線 M の極小点 X に物理吸着せる分子が、化学吸着に移行する時の速度は値数 k_2 、その表面に垂直方向の振動数 ν_2 、裸吸着点と

衝突する確率 f ，XYのエネルギー差 E_2 ，衝突が成功する確率 K_2 に依存し次式で与えられる。

同様に物理吸着分子の脱着速度は

ここで k_1 は脱着の成功確率, ν_1 は表面に垂直方向の振動数, E_1 は物理吸着エネルギーを表わす, (18), (9) 式を(17) 式に代入すると

簡単のために $\theta \sim 0$ すなわち $f=1$ $k_{-1} = k_2 = 1, \nu_{-1}, \nu_2$ とおくと次の如く Becker

の式が導かれる。

$$\begin{aligned} 1/S &= 1 + \exp(E_2 - E_1)/kT \\ &= 1 + \exp E_3/kT \end{aligned} \quad (21)$$

$$\text{或は} \quad E_3 = kT \ln \left(\frac{1}{S} - 1 \right) \quad (21)'$$

従つて S の値は 2 曲線の交点 Y の高さによつて支配されることがわかる。

5-3 CO および H₂ の吸着ポテンシャル曲線

すでに 4-2 において CO と H₂ とでは S の初期値およびその吸着量に伴う減衰がかなり違うことを示したが、ここでは 5-2 の考え方に従つて吸着ポテンシャル曲線を描いて見よう。

さて現在迄に知られている種々のガス金属系の S の値を列举して見ると第 2 表に示す如くである。例えば同じ N₂ - W 系でも研究者により S の値が違ふ（実験方法の差異により）ので、同一研究者により求められた値を相互に比較してみると CO が O₂、H₂、N₂ 等に比べて常

第 2 表

各種ガスの sticking probability

ガス-金属系	温度°K	S	研究者
N ₂ on W	300	0.6	Becker and Hartman ¹⁰⁾ Becker ¹⁴⁾ Ehrlich ¹⁶⁾
O ₂ on W	300	0.25	
N ₂ on W	300	0.1	
CO on W	300	0.3	
CO on B _a	273	~1	織田 ¹¹⁾
N ₂ on B _a	273	~10 ⁻⁵	
CO on B _a	300	0.4	Wagener ¹⁸⁾
CO ₂ on B _a	300	0.6	
O ₂ on B _a	300	0.02	
H ₂ on B _a	300	0.001	
N ₂ on B _a	300	0.0003	
CO on Ni	273	~1	本研究
H ₂ on Ni	273	~0.1	

に大きいことに気付く。この点から見てCOのSが大きな値を示すのは分子それ自身の性質に基くものと考えるべきであろう。

種々の研究により O_2 、 H_2 、 N_2 は解離して原子状吸着を起すに反しCOは分子のまま吸着することが実証されている。これは恐らくCO分子間の結合エネルギーが257 Kcal/moleで、 H_2 (103 Kcal/mole)、 O_2 (118 Kcal/mole)、 N_2 (170 Kcal/mole)に比べて格段に大きいことから解離が困難なためであろう。

而らばCOの吸着状態はどうであろうか、Ni蒸着膜の電気抵抗はCO吸着に伴い増加する。^{19,20)}もしこの増大が金属から吸着分子への電子移行によるのであればCO分子は金属に対し負に分極する。

Suhrmann¹⁹⁾によれば吸着CO分子はそれ自身 dipole moment を持ち、 $M \rightarrow C^+ - O^-$ なる型に分極する。又 Trapnell⁴⁾も結合エネルギーの計算からCO on Ni に対し11%のイオン結合が必要なことを述べている。通常のCO分子の dipole moment は0.1 Dで異原子分子構造から考えて奇異であるが、これはpauling²¹⁾の共鳴説によれば $C^+ - O^-$ 、 $C=O$ 、 $C^- \equiv O^+$ の3種のhybride間に共鳴が起つていて分子自身安定化されているためと云われている。その生成エネルギーは210 Kcalで、もし吸着に際し $C^+ - O^-$ の構造をとるとすれば $C^+ - O^-$ 結合は共有結合の基準分子よりその共鳴エネルギー(54 Kcal/mole)だけ結合が弱まるから、それだけ高いポテンシャル曲線で表わされる筈である。併し吸着における結合は部分的な電子移行を伴つた共有結合と考えられている。仮にこの励起状態を CO^* で表わし通常分子より共鳴エネルギー程度高いポテンシャルを有するとする。又COの化学吸着熱 $Q = 35$ Kcal/mole、物理吸着熱は約6 Kcal/moleである。ところが結合距離に関しては正確なdataが見当たらないので N_2 -carbonylのNi-C結合間隔($\sim 1.82 \text{ \AA}$)、或は分子の大きさから適当に決めた。このようにしてポテンシャル曲線を描くと第11図の実線の如くなる。

一方 H_2 の場合には H_2 の解離エネルギー $= 103$ Kcal/mole、吸着熱 $Q = 32$ Kcal/mole、物理吸着熱 ≤ 2 Kcal/mole、Sの温度依存性は負であることを考慮して距離は適当に決めてCOの曲線に対し相対的に描くと第11図の点線の如くである。C曲線は第12図の方が高い位置にあること、Qは両者はほぼ同程度なことから、定性的にはMC曲線の交点Yは第12図の方が高くなり、従つて第10図および(21)式から直ちに H_2 のSがCO

第11図 清浄なNi表面上のCOおよびH₂の吸着ポテンシャル。

実線はCO，点線はH₂を表わす。

のそれより低いことが説明出来る。

5-4 H₂の固着確率の吸着量に伴う変化

蒸着膜表面は気相からの直接衝突に有効な外部表面と物理吸着分子の表面移動の結果到達し得る内部表面とから成ることは前にも述べた。ところでNi膜に対するH₂の吸着熱はBeeckによれば $\theta = 0$ のとき31 kcal/moleで、 θ の増加と共に徐々に減少する。これは外部表面に衝突した分子が化学吸着以前に表面上を動き廻り、表面エネルギーの大きな場所を順次占領して行くためか、あるいは分子相互の反駁作用で互に離れた場所を占領して行くためであると解釈されている。したがって吸着H原子は内外両表面にわたって一様に分布するであろうから、化学吸着ポテンシャルは第12図に示すとき曲線で表わされる。すなわち、 θ の増加に伴い、吸着点UはU'に上昇し、曲線はAからA'へ移行する。したがってAM曲線の交点YはY'に移り、活性化エネルギーE₃は増加し、固着確率が徐々に減少することが説明出来る。

5-5 COの固着確率の吸着量に伴う変化

COの場合には H_2 とちがい、 $\theta = 0.85$ 迄吸着熱 $Q = 3.5 \text{ Kcal/mole}$ なる一定値を示すことから化学吸着前にすでに非移動性 (immobile) であるといわれている。すなわち衝突分子は(表面エネルギーの大きさに関係なく)最初に衝突した場所に吸着するため、 θ に関係なく平均した吸着熱を与える。

一方第6図に示した如く $S = 10^{-1} \sim 10^{-2}$ の範囲で $S-N_a$ 曲線は特徴的な彎曲を示

第12図 H_2 の吸着ポテンシャルの変化

し、これはCO-Ba蒸着膜では全く観測されない。後者ではCOは容易にBaと反対して内部に拡散するため様なSの減衰を示すものと思われる。するとこの彎曲も吸着CO分子の非移動性に帰せられよう。この点を考慮して第13図のA・B2本の曲線で以て内・外表面の化学吸着ポテンシャルを描くと、その交点Wの高さは第12図の場合より遥に高い筈である。

前報で $\theta > 0.80$ において吸着速度は急におそくなり、後期段階に移り、吸着速度は Elovich の式で表わされることを述べた。この時は内部表面も $\theta > 0.85$ となつて吸着エ

エネルギーが減少するから第13図のB曲線の極小点ZがZ'へと上昇し、それに伴い表面移動の活性化ポテンシャルが $W' \rightarrow W''$ へと高まりこの山を越す過程の方が律速段階ではないかと思われる。

吸着が更に進行して $\theta = 1$ に接近すると吸着熱Qは低くなり、ポテンシャルの各は浅く、両側は拡がってくるから、Qの変化に基づく活性化エネルギーの変化は極めて僅少となろう。又圧力を高めないで吸着が起らぬことから脱着も顕著になつていゝことも考慮すべきである。このような状況の下での吸着速度は裸吸着点との衝突回数と、吸着分子の脱着確率の差と見做すべきで、活性化エネルギーの変化は無視してよい。すると分子状吸着の場合、吸着速度式は一般に次式で与えられる。

$$r_s = k_{sp} (1 - \theta) - k_{-s} \theta$$

而してpが平衡圧に比べて充分高い時は第2項は無視出来るから

$$r_s = k_{sp} (1 - \theta) \doteq k'_s (1 - \theta) \quad (p \text{ の変化が少い時})$$

この式は後期の緩慢吸着に対しよく当嵌することは前報で述べた。又これは平衡状態においてはLangmuirの吸着等温式の成立を約束するもので事実 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mm Hgの圧力範囲では実験的に証明された処である。

5-6 Ni蒸着膜上のCO吸着の全過程

Ni蒸着膜上のCO吸着過程は定容法で測つた処によると全吸着量の約80% ($\theta = 0.8$)迄の急速吸着と、それに続く緩慢吸着の二段階に分離出来、丁度前者は吸着熱(Q)が一定($= 3.5 \text{ Kcal/mole}$) 後者はQが θ と共に下る部分に相当することが明かにされた。

ところがこの研究において急速段階を速度論の立場から詳細に検討して見ると、固着確率の値からこの段階は更に2つに区別出来ることがわかつた。

5-5で述べた議論を整理すると

- (1) 外部表面に対する $S \simeq 1$ なる吸着の時Qは一定
- (2) 外部表面がほとんど被覆された後の内部表面上の吸着、この過程ではSは減少するが、Qは一定で、(1)、(2)を合せた吸着が初期急速吸着である。
- (3) 外部表面では $\theta \simeq 1$ 、内部表面では $\theta > 0.8$ となると後期の緩慢吸着に変わる。この段階は外部表面の吸着ではなく内部表面への移動が律速段階となる。Sは極めて小さくQは θ と共に減少する。と同時に吸着の活性化エネルギーは増加する。
- (4) $\theta \simeq 1$ に接近すると吸着速度は残つた裸吸着点との衝突確率に依存する。吸着熱は極め

て小さく、完全に可逆的で吸着平衡は Langmuir の等温式で表わされる。

VI. 結 語

清浄なNi蒸着膜に対するCOおよびH₂の固着確率を測定することにより極めて早い初期吸着段階を明かにし、又吸着熱の変化と結びつけて考察することにより定容法で得た結果を合せてCOの全吸着過程を速度論的に説明出来た。

本研究遂行に当り、終始御理解と御鞭達を賜つた一宮次長(元物理研究室長)種々御批判と御助言を頂いた北大触研、小林教授、高石氏および測定を援助された荒田社員に深く感謝します。尚本研究は日本化学会触媒討論会(昭32.4)において一部発表したものである。

引 用 分 献

- 1) Z.Ode, Bull, Chem, Soc, Japan, 28, 281.285 (1955)
- 2) O.Beeck, Advances in Catalysis vol II,
Academic Press. Inc.
New York, 1950, P.151.
- 3) E.K.Rideal and B.M.W.Trapnell, Proc.Roy
Soc.A, 205, 409 (1951)
- 4) B.M.W.Trapnell, Proc. Roy. Soc. A, 218, 566 (1953);
Chemisorption, Butterworth Sci, Pub.
London, 1955.
- 5) A.S.Porter and F.C.Tompkins, Proc, Roy, Soc.
A, 217, 529, 544 (1953)
- 6) P.M.Gundry and F.C.Tompkins, Trans Farad. Soc.,
52, 1609 (1956); 53 218 (1957)
- 7) J.Bagg and F.C.Tompkins, Trans, Farad, Soc.
51, 1071 (1955)
- 8) M.McD.Baker, G.I.Jenkins and E.K.Rideal, Trans.
Farad, Soc., 51, 1592, 1597 (1955)

- 9) D. Alpert, J. Appl. Phys. 24, 860 (1953); 25, 202 (1954)
- 10) J. A. Becker and C. D. Hartman, J. Phys. Chem., 57, 157
(1953)
- 11) 織田 応用物理 25, 234 (1956)
- 12) 織田 通研所内 成果報告 第470号 (1954年2月);
解説資料 第233号 (1956年9月)
- 13) 例えば H. Levinstein, J. Appl. Phys. 20, 306 (1949);
W. M. H. Sachtler, et al, J. Chim. Phys. 51, 491 (1954)
- 14) J. A. Becker, Advances in Catalysis Vol. VII 135 (1955)
- 15) G. Ehrlich, J. Phys. Chem., 59 473 (1955);
J. Phys. Chem, Solids, 1 3 (1956)
- 16) G. Ehrlich J. Phys, Chem, 60, 1388 (1956)
- 17) J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. 28, 333 (1932)
- 18) S. Wagener, J. Phys. Chem. 60, 567 (1956)
- 19) R. Suhrmann, Advances in Catalysis, Vol, VII, 303 (1955)
- 20) 織田; 未発表
- 21) L. Pauling The Nature of Chemical Bond 小泉訳; 化学結合論
P. 149 (1940)