

Fig. 11 Expansion coefficient-*vs*-temp. curve for two Mg-Cd alloys (62.0 and 67.2 atome Cd). (○); heating curve, (---); cooling curve [heating and cooling rate: 1 ~ 2 °C/min.]

場合には50%から相當遠ざかると $\eta \rightarrow \zeta$ の轉移溫度が常溫以下に下り原子の交換が凍結されてしまうか、又たとえこの轉移が起つたとしても比熱の山としてはごくわずかであつて實測からそれを指摘することは難しいと云うことも考えられる。一方50%近くでは二つの山が重つて巾の廣い一つの山として觀察されるであろう。Fig. 2中の45.7%及び56.9%のものはこのような模様を示しているのではあるまいか、このように考えれば三つの山が分れて認められるのは非常に狭い成分範圍に限られることが推察される。

次にMg₃Cd附近のもの比熱、熱膨脹係數における100°近くの小さな山について考えると、このようなものはCu₃Pdにも認められており(6)、又Cu₃Au附近でもわずかではあるがこのような傾向がある。JonesとSykesはCu₃Pdに

ついて、これを加熱して行くと規則状態の正方晶系の相の中に不規則状態の立方晶の相が出来、それによつて生じた歪によつて却つて規則格子はこわれにくくなる。そしてさらに溫度が上り熱エネルギーによる原子の交換がそれにうちかつに至るまで不規則化(disordering)は停滞し、比熱に谷が出来るのであろうと述べている。しかしこの説明を裏づける實驗事實は未だ見出されていないし、又我々のとらえているような巨視的な性質だけからでは何らはつきりしたことは云えない。

又Cd40%あたりでは色々の性質に異常が見られるが(Fig. 1, 5, 6及び7参照)、Grube, Schiedt(1)等はこの附近はCd側固溶體とMg側のそれとの2相共存範圍であるとしているが、我々の現在迄の研究ではこれに對し決定的な説明を下すまでに至つていない。

Fig. 8のc點(12.5或いは87.5%)で表われるものの比熱は、計算からはFig. 9(c)のように小さいがしかしするどいpeakとなることが予想されるが、この附近のもの實驗結果はFig. 2中に見るようになだらかな丘を示すにすぎない。これはβ-Brassの場合には41atom% Znのもので比熱はするどいpeakを示す事(7)と比べて興味深い。

IV. 結 言

Mg-Cd 系合金の全成分にわたつて、その規則格子變態の模様を色々の物理的性質の測定から或る程度系統的に描き得たと思う。しかし今迄はただそのout lineのみを追つて來たのにすぎないのであつて、多くの未解決の問題もそのまゝ残されている。

これらの現象の解明へ一步を進めるために第1報の終りに述べた研究に並行して現在X線による研究を進めつゝある。

(6) F. W. Jones, C. Sykes, J. Inst. Metals, 65 (1939), 419.

(7) C. Sykes, H. Wilkinson, J. Inst. Metals, 61 (1937), (Advanced copy)

金屬によるガスの吸収

松 田 正 一

Shoichi Matsuda ; Absorption of Gases by Metals. The above problem is treated by statistical mechanics under the consideration that the amount of absorption of gas depends on the geometrical arrangement of gas particles in metal, if there is interaction among gas particles. The configuration of the arrangement of gas particles is introduced to the problem by the method of super-lattice formation in binary alloy. The result of calculation shows :

1. The effect of geometrical arrangement of gas particles to the amount of absorption appears when the interaction energy between gas particles is positive.
2. When the pressure of outer gas is constant, the influence of geometrical arrangement decreases the absorption amount as the temperature rises.
3. When temperature is constant, the influence of arrangement increases the absorption amount when the absorbed amount is small, and decreases as the amount becomes large.

4 The experiment of the activated absorption of O₂ by Ag suggests the existence of such effect of the geometrical arrangement of gas paticcles in metals.

(Received December 3, 1948)

I. 緒 言

金屬によるガスの吸収の理論は Langmiur の有名な研究に始まり、Fowler⁽¹⁾等によつて統計力學の立場から發展せしめられた。

これ等の理論に於ては、金屬結晶内に吸収されたガスの粒子が如何様な幾何學的位置に存在してあるかという點を考へに入れてゐない。ガスの粒子の間に相互作用があるときには、その配置の如何によつてエネルギー状態を異にし、その爲にガスの吸収量や吸収の様相にも變化を與へる筈である。

本論文では、このような考への下に、結晶内のガス粒子の配列の變化が吸収現象に如何なる効果を及ぼすかを論ずる。

II. 金屬結晶内に於けるガス粒子の配置

金屬に吸収された一つのガス粒子は原子又はイオン化された状態で、一つの金屬原子に束縛されると假定する。即ち、外部に於けるガスが多原子分子状態にあるならば、この場合は所謂 good absorber に對する活性化吸収である。

ガス粒子の數が金屬原子の數より少ない時には、結晶の格子點にはガス粒子を持つ金屬原子が存在する。溫度が變ると熱振動によつて原子は位置の交換を行ひ、又はガス粒子自體が屬する原子をかへる様になるから、ガス粒子の相互的位置は變る。ガス粒子の間に相互作用があると、その爲にエネルギーの總和(これを配置エネルギーと名付ける)は變化する。

これを理論に入れるには、ガス粒子の幾何學的配置を規定しなければならない。その爲には二元合金に於ける規則格子形成の考へ方を適用する。金屬原子を捨象すると、與へる系は結晶格子點上にあるガス粒子(A)と粒子の存在しない空孔(B)の二元合金と見做し得る。すると、A, B 2種の元素よりとなる系が、格子點上で位置交換を行ひ、配列の規則化、不規則化を行ふ規則格子論との對應が不能となる。異なる點はA, B 元素の數が溫度によつて變化することである。

まづ、ガス粒子の配列の状態を量的に規定する爲に、全格子點を幾何學的に分ちて、2種の群に選別する。その分け方は任意であるが、配列を最もよく規定できる様には選ばなければならない。それには次のように選ぶ。ガス粒子が全格子點の數の半數の時、何れの方向をとつても、可能な限りガス粒子と空孔が交互にならぶ様に配置して、ガス粒子のある格子點を一括にしてA格子點、空孔のある格子點をB格子點とする。且つ、A或はB格子點の一つに着目した時、隣り合はせた同種の格子點の數及び異種の格子點の數

が夫々同數となる様にする。その時、A, B格子點數は等しく、全體格子點の半分になる。

心體立方格子型の結晶では、Fig. 1a. のように、單位胞の

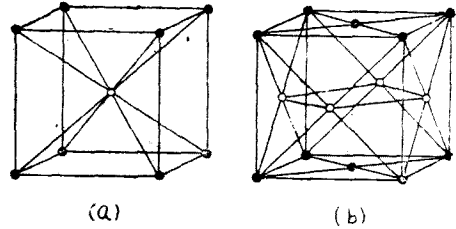


Fig. 1 Schematic figures of grouping of lattice points in purpose of quantification of geometrical arrangement of inerted gas particles in metals.

中心をA, 隅をB又面心立方格子型の結晶では、Fig. 1b の様に、一つの原子面上にある格子點をA, それと隣り合せて重なる原子面上の格子點をBに選ぶ。體心立方格子の場合とはA格子點の周圍の8個の格子點はすべてB格子點Bの周圍はすべてAとなり、何れの方向をもつても、AとBの格子點が交互に並ぶ。面心立方格子の場合は、A格子點の一つは周圍にある12個の格子點の中、4個はA格子點、8個はB格子點になり、又B格子點の一つは4個のB, 8個のAを持つ様になる。何れの場合もA, B格子點の數は等しい。

このように2分すると、同種格子點は隣接する數が少なくなるから、例へばA格子點にガス粒子が多く入つてゐる時には、ガス粒子が近づき難く、相互作用は減つるようになる。

III. 面心立方晶型結晶に於けるガス粒子の配置

以後、考察の對象を面心立方晶型の金屬に限定する。その他の格子形の場合には、單に量的變化があるのみで、著しい質的變化はない。Fig. 1b のように格子點を分ける。金屬原子の數、或は格子の數をNとするとA, B格子點の數はN/2である。吸収されたガス粒子の數をn=xNとする。ある状態で、A格子點にあるガス粒子(詳しく言へばA格子にある金屬原子に束縛されたガス粒子)の數をpNとする。pはA格子點にあるガス粒子數の割合で存在確率である。従つて

$$\left. \begin{aligned} x > \frac{1}{2} \text{ ならば } x \leq p \leq 1 \\ x < \frac{1}{2} \text{ ならば } x \leq p \leq 2x \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

の間を變動するパラメーターである。B格子點にあるガス粒子の數は

$$n - \frac{1}{2} pN = \frac{N}{2} (2x - p)$$

となる。従つてpを與へれば、前に述べた意味で、ガス粒

* 多賀工業専門學校

(1) 綜合報告としてFowler and Guggenheim "Statistical Thermodynamics", (1939), Chap x及びxIII.

子の配置が規定出来る。

IV. 金属に吸収されたガスの全エネルギー

金属に吸収されたガス粒子は、金属原子に束縛されるので、その間の平均の相互作用エネルギーを V_0 とするときの爲の位置エネルギーは nV_0 である。

次にガス粒子の間の相互作用を與へる。ガス粒子の間に働く力は、最も近い格子点の間にある時、一定の大きさのポテンシャル V を持ち、それ以上の距離では零と假定する。ガス粒子間の相互作用は金属原子に束縛された状態を生ずるので、束縛された相互位置によつて異なり、又温度の變化によつて、その間の距離も變化するので一定ではない。上に定めた V はその平均値である。然る時、隣り合せた格子点上にあるガス粒子の對の數を λ とすると、ガス粒子の相互作用エネルギーは λV で與へられる。 λ は次の様に求められる。一つの A 格子点にあるガス粒子に周囲の格子点の中 $Z_1 = 4$ 個の格子点に Z_2 個のガス粒子を持つ。 A にあるガス粒子の數は $\frac{1}{4} N p^2$ であるから、重複度を考慮して、ガス粒子對の數は $\frac{1}{8} N p^2 Z_1$ 。又 $Z_2 = 8$ 個の B 格子点には $(2x-p) Z_2$ 個のガス粒子があるから、それ等と粒子對を作りその數は $\frac{1}{2} N p (2x-p) Z_2$ 個。次に B 格子点にあるガス粒子對は、同様の考へによつて $\frac{N}{4} (2x-p)^2 Z_1$ 個存在する。よつてガス粒子對の平均の數は

$$\lambda = \frac{N}{4} \{ p^2 + (2x-p)^2 \} Z_1 + 2p(2x-p) Z_2 \quad (2)$$

である。依つて、ガス粒子の位置のエネルギーは $nV_0 + \lambda V = N x V_0 + \frac{N}{4} V \{ p^2 + (2x-p)^2 \} Z_1 + 2p(2x-p) Z_2$

金属原子に束縛されてゐるガス粒子は、その間に働く中心によつて熱振動を行ふ。振動の様式は周囲にある他のガス粒子の配置によつて變化、即ち p の値に依存するが、無關係に獨立した振動を行ふと假定する。その時、振動のエネルギーを Ek とすると、運動のエネルギーは nEk である。

依つてガス粒子の全エネルギーは

$$E = xN(Ek + V_0) + \frac{N}{4} V \{ p^2 + (2x-p)^2 \} Z_1 + 2p(2x-p) Z_2 \quad (3)$$

である。

V. 金属に吸収されたガスの熱力學的諸函数

(I) 分配函数

$$\gamma(x, T) = \sum W(p, x) \exp \left[-\frac{N}{4} V \{ p^2 Z_1 + (2x-p)^2 Z_2 + 2p(2x-p) Z_2 \} / kT \right] a(T) x N \quad (4)$$

こゝに、 $a(T)$ は 1 つのガス粒子の分配函数で

$$a(T) = \int e^{-\frac{(V_0 + Ek)/kT}{\omega}} d\omega$$

$W(p, x)$ は x の一定値に對し、ガス粒子が同で配列をとる仕方の數で

$$W(p, x) = \binom{\frac{1}{2} N}{\frac{1}{2} p N} \cdot \binom{\frac{1}{2} N}{\frac{1}{2} (2x-p) N} \quad (5)$$

である。 $\gamma(x, T)$ の和をその中の最大項で近似すると

$$\gamma(x, T, \bar{p}) = W(\bar{p}, x) \exp \left[-\frac{N}{4} V \{ \bar{p}^2 Z_1 + (2x-\bar{p})^2 Z_1 + 2\bar{p}(2x-\bar{p}) Z_2 \} / kT \right] a(T) \quad (6)$$

但し \bar{p} は

$$\frac{\partial \gamma(x, T, \bar{p})}{\partial \bar{p}} = 0 \quad (7)$$

の根である。

(2) 自由エネルギー F

$$\begin{aligned} \frac{F(x, T)}{kT} &= -\ln \gamma(x, T) \approx -\ln \gamma(x, T, \bar{p}) \\ &= -\ln W(x, \bar{p}) + \frac{N}{4} V \left[\{ \bar{p}^2 + (2x-\bar{p})^2 \} Z_1 + 2\bar{p}(2x-\bar{p}) Z_2 \right] / kT - x N \ln a T \quad (8) \\ \ln W(x, \bar{p}) &= -\frac{N}{2} \{ \bar{p} \ln \bar{p} + (1-\bar{p}) \ln(1-\bar{p}) + (2x-\bar{p}) \ln(2x-\bar{p}) + (1-2x+\bar{p}) \ln(1-2x+\bar{p}) \}. \quad (9) \end{aligned}$$

(III) Absolute Activity λ

$$\begin{aligned} \lambda &= \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{TN} \right] = \exp \left[\frac{1}{NkT} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{TN} \right] \\ &= \frac{2x-\bar{p}}{1-2x+\bar{p}} e^{V \{ (2x-\bar{p}) Z_1 + \bar{p} Z_2 \} / kT} \frac{1}{aT} \quad (10) \end{aligned}$$

VI 金属の外部にあるガスの熱力學的諸量⁽²⁾

(I) 自由エネルギー F_g

金属を圍む外部のガス粒子數を N' とすると

$$F_g(T) = -N' kT \{ \log f(T) = \log N' + 1 \}$$

こゝに、 $f(T)$ は外部ガスの分配函数で、完全ガスであるとする、容積を L とすると

$$f(T) = L a_g(T)$$

の形に表はされる。こゝに

$$a_g(T) = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \eta(T) \quad (h, \text{プランの常數})$$

$\eta(T)$ はガス粒子の内部自由度に関する分配函数である。ガスの壓力を P とすると $PL = kT$ より 1 粒子當りの自由エネルギーは

$$\frac{F_g(T)}{N' kT} = \ln P - \ln \frac{a_g(T)}{kT} - 1 \quad (12)$$

(2) Absolute Activity λ_g

$$\lambda_g = \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F_g}{\partial N'} \right)_{P, L} \right] = \frac{P}{a_g(T) kT} \quad (12)$$

ガスが n 原子分子であるときには、ガス原子 1 個についての absolute activity は

$$\frac{1}{\lambda_g^n} = \left(\frac{P}{a_g(T) kT} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

で與へられる。

Ⅶ. 吸 收 の 表 式

金屬によつて吸収されたガス量とは、金屬を圍む外部のガスと金屬の内部にあつて、これと平衡を保つガスの量である。平衡條件は外部のガスと金屬内のガス 1 粒子についての absolute activity が等しいことである。依つて(10)と(14)を等しく置いて、 n 原子分子のガス吸収式は

$$P = \left(\frac{2x - \bar{p}}{1 - 2x + \bar{p}} \right)^n e^{n\theta} \frac{\{(2x - \bar{p})Z_1 + \bar{p}_2 Z_2\}}{P_0} \quad (15)$$

但し

$$\theta = \frac{V}{kT}$$

$$P_0 = kT \frac{ag(T)}{\{a(T)\}_u}$$

この式が與へられた壓力 P と溫度 $T = V/k\theta$ に於て金屬に吸収されるガス量 x を示す Isotherm である。

Ⅷ. 二原子分子ガスの面心立方晶型

層による活性吸収

8.1) (15)式に $n=2, Z_1=4, Z_2=8$ を入れて Isothermは

$$P = \left(\frac{2x - \bar{p}}{1 - 2x + \bar{p}} \right)^2 e^{8\theta} \frac{8\theta(2x + \bar{p})}{P_0} \quad (16)$$

この式に於て、 $\bar{p}=n$ の場合が Fowler 等による Isotherm の式 $\bar{p}=x, \theta=0$ 即ち $V_1=0$ の場合が Langmuir の吸着式である。 $\bar{p}=x$ は結晶内に於てガス粒子の配置が全く無秩序である場合に相當する。

8.2) \bar{p} の計算

(7) 式 $\frac{\partial \gamma}{\partial T} = 0$ は $\frac{\partial F}{\partial p} = 0$ と同じである。(8)(9)より

$$\frac{1}{NkT} \frac{\partial F}{\partial p} = \frac{1}{2} \ln \frac{p(1-2x+p)}{(1-p)(2x-p)} -$$

$$\frac{V}{kT} (Z_2 - Z_1) (p-x)$$

故に \bar{p} は次式の根で與へられる。

$$\ln \frac{p(1-2x+p)}{(1-p)(2x-p)} - 8\theta (p-x) = 0 \quad (17)$$

この方程式は次の三組の解を持つ。

- (i) θ の全ての値について $\bar{p}=x,$
- (ii) $\theta < 0$ に對して $\bar{p}=x,$
- (iii) $\theta > \theta_c > 0$ に對して $\bar{p} > x,$
 $\theta \geq \theta_c$ で $\bar{p}=x.$

$\bar{p}=x$ はガス粒子の配置が全く無秩序で、配列に規則性のない状態であつたから、この解が安定である場合、ガス粒子の結晶内に於ける配置の吸収に對する影響は現れない。 θ_c は粒子の配列が無秩序になる溫度即ち臨界溫度である。

θ_c の値は(17)式の二根一致の條件

$$\frac{\partial F}{\partial p} = 0 \quad \frac{\partial^2 F}{\partial p^2} = 0 \quad p=x$$

$$\text{から } \theta_c = \frac{1}{(Z_2 - Z_1)x(1-x)} = \frac{1}{4x(1-x)} \quad (18)$$

で與へられる。Fig 2は(3)の場合の解を示す。鎖線は(18)の θ_c を示す。

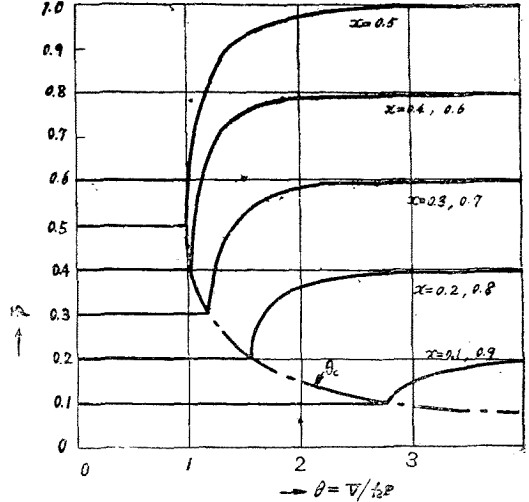


Fig. 2 The values of parameter p which define the geometrical arrangement of gas particles,

(3) 吸 收 曲 線

Isotherm の式を書き換えて

$$\ln \frac{P(x)}{P\left(\frac{1}{2}\right)} = 2 \ln \frac{2x - \bar{p}}{1 - 2x + \bar{p}} + 4\theta \{2(2x + \bar{p}) - 3\} \quad (19)$$

こゝに、 $P\left(\frac{1}{2}\right)$ は $x = \bar{p} = \frac{1}{2}$ に於けるガス壓力である。 $\bar{p}=x$ のときには(解(i)及び(ii)の場合)

$$\ln \frac{P(x)}{P\left(\frac{1}{2}\right)} = 2 \ln \frac{x}{1-x} \pm 12|\theta|(2x-1) \quad (20)$$

となり、ガス粒子の配列のないときの Isotherm である。解(iii)の場合は、 $\theta > \theta_c$ に對して(19)式、 $\theta \leq \theta_c$ に對して(20)式が成立する。

以上によつて、ガス粒子の配列の様相が吸収量に影響を與へるのは $\theta > 0$ 、即ち金屬原子に束縛されたガス粒子間の相互作用ポテンシャル V が正值の場合に起る。そして、その影響は吸収量のある範圍内で生じ、その範圍は θ_c で定められる溫度によつて變化する。Fig. 3は $V > 0$ の場合の(19)式及び(20)式の Isotherm 曲線で、點線の部分は粒子配列が無秩序であるとき、即ち(20)の曲線、實線は(19)の曲線で、兩曲線の差違がガス粒子配列による吸収量の差違となる。Critical line と記した曲線は(18)式を圖の上に描いたもので、 $\theta < 0.5$ の領域に於ける Isotherm 曲線との交點

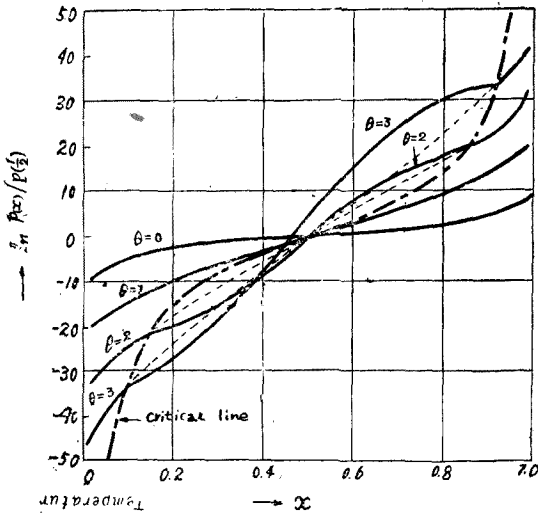


Fig. 3 Curve of Isotherm of the activated absorption of diatomic molecules by the metals having face-centred cubic lattice. Abscissa is outer pressure of gas and ordinate absorbed amount. The influence of geometrisal arrangement of gas particles to the amount of absorption appears between critical lines.

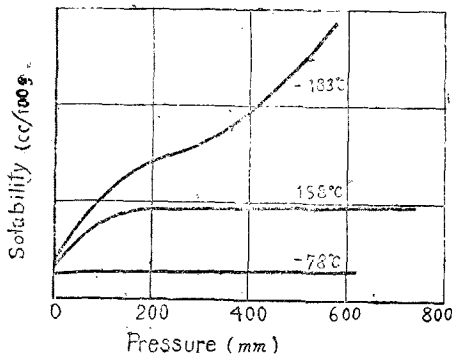


Fig. 4 Experimental curve of the activated absorption of oxygen by silver. The curve of 183° shows the existence of geometrical arrangement of gas particles.

がガス粒子配列の始まる點、 $\theta > 0.5$ の領域に於ける支點がVその影響の消失する點である。 θ が大きくなると、即ちが一定ならば温度が低くなると、この交點は $x=0$, $x=1$ に近づく。低温の範囲では、吸収量の廣範圍に渡つて、ガス粒子配列の影響は大きく現れ、壓力の上昇に伴ひ、始めは x を大きくさせ、或る點に至つて逆に小さくさせる。 $\theta=0$ はLangmuir、點線はFowlerのIsothermである。

8.4) 實驗との比較

二原子分子ガスの活上吸収の例として、Fig.4 に、銀による酸素の吸収の實驗曲線を示す(3) -78°, 188°に於ける曲線は(20)式で與へられる粒子配置の影響のない場合の曲線の形状をもつが、-183°の曲線はこれと異つてゐる。この曲線をFig. 3のIsotherm 曲線と比較する爲に、スケールを變へるとFig. 5の様になる、もしガス粒子配列の影響

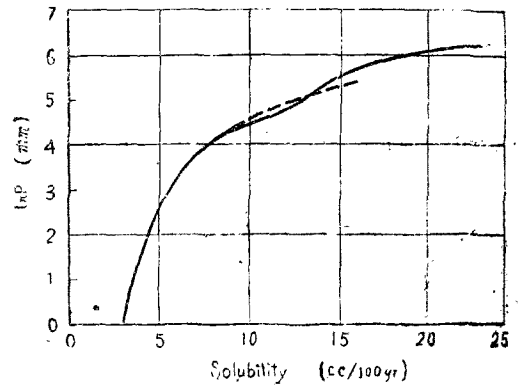


Fig. 5 Transcribed curve of -183°C in Fig. 4. Abscissa is $\ln p$ in mm, and ordinate the amount of absorption in cc/100gr. If there is no influence of arrangement of gas particles the curves should follow the dotted line.

響がないとすると(20)式の指示の様に、この實驗曲線は理論的に點線で示した平滑な徑路をとる筈である。實驗曲線は質的に(19)式で示されるガス粒子の配列の影響を考へに入れたFig. 3の曲線とよく一致している。この場合は、明らかに銀の結晶内に吸収された酸素の幾何學的配置がその吸収量に影響を與へたものと認めることが出来る。

終りにのぞみ、この研究に、絶えず御助言を下された廣根徳太郎教授に深く感謝の意を表する。

(3) C.J.Smithells "Gases and metals" (1938). P.37