

JAERI-M
5266

中性子分光によるニッケル微粉末表面の
吸着水素の熱運動

1973年5月

浜口 由和・坂本 正誠・本橋 治彦
浅田 洋・小寺 琢朗・戸谷 富之

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

中性子分光によるニッケル微粉末表面の吸着水素の熱運動

日本原子力研究所東海研究所物理部

浜口由和, 坂本正誠, 本橋治彦

浅田 洋*, 小寺琢朗*, 戸谷富之*

(1973年4月23日受理)

ニッケル微粉末表面に吸着した水素の熱運動を飛行時間法による中性子分光器で研究した。その結果から、水素原子の表面拡散係数は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以下で、金属原子と結合して 18, 28, 32 meV 位のエネルギーの局在振動があると結論された。

* 北海道大学触媒研究所

Thermal Motion of Hydrogens Adsorbed on the Surface
of Microcrystallites of Nickel by Neutron Spectroscopy

Yoshikazu HAMAGUCHI, Masanobu SAKAMOTO, Haruhiko MOTOHASHI,
Hiromu ASADA*, Takuro KODERA*, and Tomiyuki TOYA*

Division of Physics, Tokai, JAERI

(Received April 23, 1973)

The thermal motion of hydrogens adsorbed on the surface of microcrystallites of nickel has been studied with a time-of-flight neutron spectrometer. It was shown that though there is hardly any evidence on the diffusive motion of hydrogen atoms, there exist the local and weak vibrations with energies of about 18, 28 and 32 meV.

* Research Institute for Catalysis, Hokkaido University,
Sapporo, Hokkaido

目 次 な し

1. ま え が き

光学的実験と同じように中性子散乱は、系における分子や原子の運動状態についての情報を 10^{-11} 秒より短い時間間隔でひろい出すことができる。この性質は、核磁気共鳴による 10^{-7} 秒程度や、一般の熱的測定による数秒程度の時間間隔での測定に比べて大きくちがったところであり、中性子分光の特徴の1つである。また一方でX線で見ることのできる原子の空間的な分布状態についての情報も含まれており、両者を合せて空間と時間に関する原子の分布関数を求めることができる。中性子の微分散乱断面積はこの関数のフーリエ変換になっている。

ところで水素による中性子散乱断面積は 80 barn で多くの金属の散乱断面積、例えばニッケルの 17 barn と比べて非常に大きく、そのほとんどが非干渉性である。非干渉性の散乱では、各原子からの散乱波が相互に干渉せず、独立な波となっているので、異った原子間の相関についての情報は得られないが、各原子それぞれの運動についての平均された情報を知ることができる。非干渉性の散乱も中性子のエネルギーに関してみると、弾性散乱を中心とする部分と非弾性散乱の部分との2つに分けられる。

弾性散乱部は正確には分解能の巾以上にエネルギーについての巾がひろがらない散乱であるが、散乱体の運動によるドップラー効果で巾が増加する場合がある。これは一般に準弾性散乱とよばれている。このようなエネルギー分布での巾は散乱体の時間に依存した位置の不確定さを反映しており、拡散運動についての情報を含んでいる。極端な場合として気体を考えると、移動速度が非常に大きいので、ドップラー効果による巾のひろがりが大きく、弾性散乱は実際上見られない。このような研究は液体について行われていることが多かったが、最近固体のパラジウムなどの金属の中の水素原子の拡散^{1, 2, 3)}についての測定も中性子散乱で行われている。

非弾性散乱部分からは、散乱系の振動についての情報を、エネルギースペクトルの山の位置、高さや巾から知ることができる。山の位置は振動数分布の山に対応しており、山の高さは、その振動モードの密度と振巾に依存している。

一方、金属表面に吸着した水素については、古くから吸着および脱離の熱力学および速度論の研究が行われており、水素は原子状態で吸着していることが知られている。近年は原子的に清浄な単結晶面または多結晶面での吸着の実験が盛んに行われ、電気抵抗⁴⁾、電界放射顕微鏡による観察^{5, 6)}、低エネルギー電子線回折⁷⁾と非弾性散乱⁸⁾などで研究されている。微粉末の金属には赤外吸収法⁹⁾やNMR法も応用されている。ニッケルに吸着した水素については電界放射顕微鏡による研究で、吸着水素の拡散が観測され、拡散の活性化エネルギーが求められている。

この報告では、ニッケル微粉末に吸着した水素の熱運動による中性子散乱を取扱う。前に述べたように、水素による中性子散乱断面積が非常に大きいので、中性子散乱の方法は水素の吸着状態の研究に極めて有効である。しかも、吸着水素原子の熱運動に関する知見が直接的に求められるのは他の方法と異なる特筆すべき利点である¹⁰⁾。またこれらの知見は、水素添加および脱水素触媒反応に対するニッケル等の遷移金属の大きな活性を解明する上で、重要な意味をもち、触媒化学の見地からもこの種の実験は極めて興味深い。

2. 実 験

2.1 試料の調製

特級の塩基性炭酸ニッケル (Approx. $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を大気中で 350°C の温度で72時間焼成して酸化ニッケルとした。これを水素精製装置 (Ag-Pd合金隔膜方式) を通した水素により、 300°C の温度で約3ヶ月かけて流通法で還元した。水素の流量は約 30 l/hr である。還元用の容器の前に2本と後に1本の液体窒素冷却トラップを用いて、ストップ・コックに使っているグリースの蒸気等が流入するのを防いだ。還元ニッケルは大気に触れさせずに中性子散乱の測定用の石英容器 ($2\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 4\text{ cm}$) に移し、 300°C に加熱しながら超高真空装置 (イオン・ポンプ使用) で排気した。約4週間の排気の後、 300°C で $1 \times 10^{-8}\text{ mmHg}$ に達した。しかし、イオン・ポンプを停止すると 10^{-7} mmHg 台になった。容器内の残留ガスは、オメガトロンによる分析から、大部分は水素で、その他には H_2O と CO が少量存在することがわかった。

Fig. 1 は中性子散乱の測定に使われた試料の概略図である。前に述べたように、吸着媒のニッケル微粉末は石英の容器に納めて真空にしてある。まず真空のまま測定を行い、その次にハンマーでブレイカブル・シールを割ってガス溜め内の精製した水素をニッケル微粉末に吸着させ測定を行った。

ニッケル微粉末は全体で約 28 g であり、全表面積は窒素を用いた BET法で 390 m^2 と求められた。これはニッケル微粉末の平均の粒径に換算すると約 400 \AA に相当する。水素の吸着量は直接には測定しなかったが、吸着平衡圧は約 600 mmHg の程度である。その後の吸着実験から 600 mmHg の平衡圧では水素の全吸着量は原子数で 7×10^{21} 個の程度であることがわかった。

また、ニッケル微粉末の格子振動を検討する意味で、多結晶ニッケル板についても中性子散乱の測定を行った。

2.2 測定装置

試料によって散乱した中性子のエネルギー分布の測定はパルス型中性子分光器 (PTNS-I)¹¹ で行われた。原研の JRR-2 に設置されているこの装置の概略は Fig. 2 に示した。原子炉から出た中性子は、高速中性子やガンマ線を取除く目的で、ビスマスとシリコン単結晶のフィルターを通したあと、位相差をつけて回転すをスリットをもった3つのローターによる中性子速度選別機で入射中性子エネルギーが選ばれる。ここから出て試料にあたる入射中性子はパルス状である。試料により散乱されたあとの中性子のエネルギー分布は、中性子が最後のローターを出てから中性子検出器に到着するまでの飛行時間を測定することで決められる。時間測定は256チャンネルの時間分析器で行われた。チャンネルの巾は $10\text{ }\mu\text{ sec}$ で、中性子の検出にはガラス・シンチレーション・カウンターを用いた。この測定に用いられた入射中性子のエネルギーは 12.5 meV で、散乱角は 30° , 45° , および 60° である。また測定は室温で行われた。散乱中性子の数は約 60 counts/min 位であり、ある程度統計をよくするために、1つの測定に約 100 時間位かけた。水素原子による中性子の散乱は、そのほとんどが非干渉

的であることは前にも述べたが、ニッケルや容器につかった石英による散乱には干渉性成分が含まれている。したがってブラッグ反射の現われる可能性がある。ニッケルの最も大きい格子面間隔は(111)反射に対する 2.034 \AA である。 12.5 meV のエネルギーの中性子の波長は 2.558 \AA であるので、ブラッグ反射の現われる最小角度は 77.5° になる。測定が行われたのは最大角で 60° なので、装置の分解能を考慮しても、ニッケルによるブラッグ反射の影響はなく、少なくとも弾性散乱は非干渉性散乱によるものである。しかし非弾性部分はずっと複雑で両成分が混在しているが、次の節で述べるように、データの取扱いは近似的に非干渉性だけとして行った。

2.3 データ処理

パルス型中性子分光器で得られた散乱中性子強度は、飛行時間と立体角に関する散乱の微分断面積に比例する量になっている。この量は一般に用いられているエネルギーと立体角に関する微分散乱断面積に変換しておくことと便利である。散乱された中性子強度にはエネルギーに依存しないようなバックグラウンドと、エネルギーに依存した構造をもつバックグラウンドとして、試料容器の石英からの散乱が含まれている。後者は石英容器のみの散乱の測定から決定され、対応するエネルギー毎に補正が行われる。同じように散乱中性子のエネルギーに依存した補正項としては、空気による減衰、カウンターの計数効率、試料自身による減衰がある。エネルギーと立体角に関する微分散乱断面積から格子振動の振動数分布を求めるには、非干渉性近似のもとに、中性子が散乱系からエネルギーをもらう過程に対する次の式を用いた。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \text{const.} \left(\frac{E'}{E_0}\right)^{1/2} \frac{G(\omega)}{E' - E_0} \left(e^{-\pi\omega/kT - \frac{1}{2}}\right)^{-1} Q^2 e^{-2w} \quad (1)$$

ここで

$G(\omega)$: 振巾の重みをつけた一般化された振動数分布

E_0 : 入射中性子エネルギー

E : 散乱中性子エネルギー

ω : 振動数, $(E_0 - E')/\hbar$ に等しい

Q^2 : $\propto (E_0 + E' - 2\sqrt{E_0 E'}) \cos \phi$

ϕ : 散乱角

e^{-2w} : デバイ・ワーラー因子

実際の解析では、ある一定の散乱角におけるデバイ・ワーラー因子のエネルギー依存はあまり大きくないとした。また入射中性子のエネルギー巾についての補正は行っていない。求められる振動数分布は、振巾の重みがついているが、構造上の特徴は状態密度分布と定性的に変らない。実際の計算は計算機で行われたが、そのプログラム等の詳細は文献¹²⁾を参照されたい。

3. 測定結果と振動数分布

Fig. 3は測定された散乱中性子の飛行時間の分布である。縦軸は散乱中性子の計測数、横軸は測定に使った時間分析器のチャンネル番号であり、中性子の飛行時間に比例している。図の中で黒丸はニッケル微粉末からの散乱パターンであり、白丸は同じ試料に水素を吸着させた場合の散乱パターンである。この飛行時間の分布は、試料容器の石英による散乱について補正してあるが、2.3.で述べたその他の補正は施していない。123チャンネルを中心とするピークは弾性散乱である。50チャンネルから100チャンネルにかけてみられる山は、格子振動による非弾性散乱を示している。この場合、中性子は試料からエネルギーを得て散乱されたものである。

以下、弾性散乱の部分と非弾性散乱の部分とに分けて測定結果を記述する。

3.1 弾性散乱

Fig. 4は、Fig. 3の散乱中性子の飛行時間の分布から、2.3.で述べた補正を施して、エネルギーと立体角に関する微分散乱断面積に比例する量としたものを示している。横軸は時間分析器のチャンネル番号であり、また同時に対応するエネルギー交換量も図に示した。散乱中性子の強度はモニター・カウンターによる計測数で規格化したものである。

この図で明らかのように、水素を吸着させた場合（白丸）の方が、水素吸着前のニッケル微粉末の場合（黒丸）よりも、全ての散乱角で強度が大きくなっている。増加分は吸着した水素による散乱である。散乱の積分強度の増加分はニッケル微粉末による散乱に比べ、散乱角 30° で86%、 45° で36%、 60° で31%となっている。2.1よりニッケル原子数を 3×10^{23} 個、吸着水素原子数を 7×10^{21} 個とし、また中性子に対する非干渉性散乱断面積をニッケルと水素について夫々5 barnと80 barnとすると、吸着水素による散乱の積分強度の増加分は約40%と期待される。散乱角 45° 、 60° についての水素による増加分はだいたいこの数字に近いが、散乱角 30° については、デバイ・ワラー因子を考慮しても異常な増加を示している。

3.2 非弾性散乱

3.2.1 微分散乱断面積

Fig. 5は、Fig. 3の非弾性散乱部分から、エネルギーと立体角に関する微分散乱断面積に比例する量に変換したものである。縦軸の断面積に比例する量は、その単位を任意にとってあるが、Fig. 4と数字の上で比較できる量である。

散乱角が大きくなるにつれて、ニッケル微粉末についての散乱強度（黒丸）が増加していることがわかる。式(1)からわかるように、非弾性散乱断面積についてもデバイ・ワラー因子を通じて散乱角の増加と共に減少する項が含まれているが、その外に角度と共に増加する項、 Q^2 が含まれている。非弾性散乱部分では、 Q^2 の項がデバイ・ワラー因子より大きく、散乱角の増加と共に強度が大きくなる原因となっている。

一方、水素を吸着させた場合（白丸）には、 45° 、 60° については同じように増加している傾向があるが、 30° の場合は異常に高く、弾性散乱の場合と同じ傾向を示している。

水素吸着前後で非弾性散乱部分の強度比較を行う場合、散乱角 30° では以上の理由で無理がある。 45° では両者の強度差は非常に小さい。 60° では明らかに水素吸着後の方が強度が大きい。しかし水素吸着によって弾性散乱強度が約 30% 増加しているのに比べると、非弾性散乱部分では水素吸着による増加は非常に小さい。

ニッケル微粉末について、その非弾性散乱部分の散乱角による特徴のちがいはニッケルの干渉性散乱によるものと考えられる。

3.2.2 ニッケル微粉末と多結晶ニッケル板の振動数分布

Fig. 6 はニッケル微粉末についての非弾性散乱断面積 (Fig. 5) から式(1)を使って求めた振動数分布である。Fig. 7 は同様にして求めた、多結晶ニッケル板についての振動数分布である。これらの図の横軸は格子振動のエネルギーであり、縦軸は一般化状態密度を示している。また Fig. 6 には比較のため、Birgenean¹⁵⁾らの求めた振動数分布を点線で示してある。この振動数分布は、ニッケル単結晶による干渉性散乱の測定から求められた格子振動の分散関係をもとに計算されたものである。縦軸は任意にとってあるので定量的比較はできない。

3.2.3 水素吸着後の振動数分布

Fig. 8 は水素を吸着させたニッケル微粉末についての測定結果 (Fig. 5) から式(1)を使って求めた振動数分布である。散乱角 30° で水素吸着後の分布が異常に大きいのは前にも述べた理由によるものである。散乱角 45° では水素吸着前の方が高くなっているところが多い。散乱角 60° の場合は全体として水素吸着後の方が強度が大きくなっている。水素吸着後の振動数分布は吸着前の分布の形をだいたい保存していることがわかる。そしてそれに重なる形で、散乱角 60° の図に示す矢印のエネルギー、18, 27, 32 meV の附近に水素の吸着による新しいピークがあるものと判断される。

3.3 測定結果の再現性

以上の結果の再現性を調べるために、試料を再び 230°C で約3週間排気して、それに水素を吸着させる前後で、中性子散乱の測定を行った。この第2回目の測定 (Run 2) は散乱角 60° だけで行った。Fig. 9 は、その結果の散乱中性子の飛行時間分布である。試料容器の石英による散乱は補正してあるが、2.3で述べたその他の補正は施していない。比較のために Fig. 3 (C) (散乱角 60°) の Run 1 の結果も示した。Run 2 では、水素吸着による弾性散乱強度の増加が Run 1 の場合よりも大きく、また水素吸着後のバックグラウンドが Run 1 の場合よりも増加した。前者の原因としては、水素吸着量が Run 2 の方で Run 1 よりも多かったことが考えられる。後者の原因としては、石英容器に水素が相当量吸着ないし吸収されたのか、またはニッケルの中に水素が吸収されたのか、ということが推測されるのが、確かめられてはいない。以上の問題点はあるが、Run 1 と同様にして解析を行った。

まず Fig. 10 は微分散乱断面積に比例する量を示したものであり、Run 1 の Fig. 4.5 に対応する。縦軸のスケールも同じにとってある。Fig. 11 はこのデータから式(1)を使って振動数分布を求めたものである。Run 2 の場合も Run 1 と同様、水素吸着後の振動数分布

は、吸着前の分布の形をだいたい保存したままで大きくなっており、それに重なる形で新しいピーク（図中の矢印）が現われているのが認められる。そのエネルギーは 17, 28, 32 m e V の附近であり、Run 1 の場合の値とほとんど一致する。

4. 考 察

4.1 デバイ・ワラー因子

非干渉性弾性散乱の積分強度の角度変化は、デバイ・ワラー因子による効果とその主なものである。Fig. 4 のニッケル微粉末の場合の弾性散乱の積分強度と、水素吸着による積分強度の増加分の角度依存性についてまとめたのが、Fig. 12 である。積分強度に対するデバイ・ワラー因子は、

$$e^{-2W} = \exp\{-B \sin^2(\phi/2)/\lambda^2\} \quad (2)$$

で表わされる。ここで、 λ は中性子の波長、 B は定数である。したがって Fig. 12 の勾配から定数 B が求められる。ニッケルに対しては B の値として 3.8 \AA^2 を得た。この値は文献¹³⁾に出ている値の約 10 倍である。その理由は、今回の測定では、測定点の数が少ない上に、測定した $\sin^2(\phi/2)/\lambda^2$ の範囲も狭く、値も小さい方に片寄っているため精度がよくないためと思われる。吸着水素に対しては B の値として 11.5 \AA^2 を得た。この値はニッケルの B の値の約 3 倍である。このことは少なくとも表面に吸着した水素の方が、ニッケル原子よりも大きな振幅で振動していることを示している。

4.2 吸着水素原子の拡散運動

表面に吸着した水素の運動としては、振動的運動と共に、表面を拡散する運動が考えられる。後者は拡散係数がある程度大きいと、弾性散乱パターンに関する巾が大きくなり、いわゆる準弾性散乱を示す。その上、散乱角が増すと共に巾を大きくする効果を示す。このような観点から Fig. 4 を見てみると、ニッケル微粉末そのもの場合は勿論として、水素を吸着した場合でも巾の角度変化はほとんどなく、ニッケル微粉末の場合の巾とほとんど変わらない。巾はどの場合でもチャンネル数で約 9 チャンネル、エネルギーに直して約 1.5 meV である。Vineyard¹⁴⁾ の連続的に拡散する模型により期待される巾のひろがりには次式で与えられる。

$$\Delta E (\text{meV}) = 2 \hbar Q^2 D \times 10^3 \quad (3)$$

ここで、 $\hbar = 6,579 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{sec}$ 、 D は cm^2/sec の単位での拡散係数、 Q はほぼ弾性散乱の場合と考えると、 $Q = 4 \pi \sin(\phi/2)/\lambda (\text{\AA}^{-1})$ である。散乱角 $\phi = 60^\circ$ 、入射中性子の波長 $\lambda = 2,56 \text{ \AA}$ で、 $Q = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ となる。巾が入射中性子のエネルギー巾と同程度の 1 meV になるような D の値を計算してみると、 $D = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。ニッケル表面に吸着した水素の拡散係数はこの値より小さいことは、今回の測定でいえることである。ニッケルに吸着した水素の拡散を電界放射顕微鏡で観測した Wortman, Gomer, Lundy の報告⁶⁾ では、拡散の活性化エネルギーは $7 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ と測定され、拡散係数は $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の程度であると推定されている。今回の実験で弾性散乱パターンに拡散効果が見られないのは、拡散係数がこのように小さいことと定性的に一致するものである。

4.3 ニッケル微粉末の格子振動

Fig. 6のニッケル微粉末についての3つの振動数分布を比較してみると、散乱角が大きくなるにつれて高さが低くなっている傾向がみられる。これは微分散乱断面積からの変換に際してデバイ・ワーラー因子 e^{-2W} を1として求めていることによると思われる。

ニッケル微粉末の振動数分布では、3.3 meV 附近の縦振動のピークが、Birgenean¹⁵⁾のもの (Fig. 6 点線) と比較してかなり小さい。これは多結晶ニッケル板の振動数分布 (Fig. 7) でもこのピークが小さいことから、微粉末特有の現象ではなく、むしろそのエネルギー範囲のエネルギー分解能が低いものであると考えられる。ニッケル単結晶を使って Brugger の得た振動数分布¹⁶⁾でも、3.3 meV 附近では小さな盛り上がりがあるだけで、Birgenean らはその原因としてエネルギー分解能の問題を指摘している。

ニッケル微粉末と多結晶ニッケル板とで振動数分布を比較してみると、前者はかなり複雑である。測定の計測数は同程度であるので、このちがいは統計誤差のちがいによるものではなく、微粉末の格子振動の特徴によるものと考えられる。微粉末にすることによって、比表面積が大きくなり、表面格子振動波や、表面の局在振動からの寄与が比較的大きくなったため、この効果が現われたものと思われる。

4.4 吸着水素原子の振動

ニッケル微粉末表面に吸着した水素が、中性子散乱スペクトルに与える効果としては、次のようなことが考えられる。

- (1) 水素の吸着が、ニッケルの格子振動に影響を与え、ニッケルの振動数分布を変えること。
- (2) 吸着水素原子が、ニッケルの表面振動モードと一緒に振動し、表面モードを強く見せること。
- (3) 吸着水素原子が独立に振動する局在モードのピークが現われること。
- (4) 吸着水素原子間の相互作用で表面振動波を作り、その影響がスペクトルに現われること。

水素の吸着によって、ニッケルの格子振動に影響を受けるとすると、比較的振動数の低いと考えられる表面格子振動であろう。したがってニッケル微粉末についての振動数分布の低振動数部分は水素吸着後、その形が変わってよい筈であるが、著しい変化は見られない (Fig. 8)。吸着水素はニッケル表面の原子間の力の定数を変える程の影響は与えていないと推論される。

水素吸着後振動数分布が全体として増しているのは、吸着水素原子が表面のニッケル原子と同位相で振動し、水素原子の大きな散乱断面積により、ニッケルの表面格子振動が強調されているためと考えられる。

水素原子自身の運動は、表面波を作って広い振動数範囲にわたってバンドを形成していると考えられるよりも、むしろ局所的に個々の原子が振動していると考えられるべきであろう。第1回目の散乱角 60° の結果 (Fig. 8(c)) からの 18, 27, 32 m eV, 第2回目の結果 (Fig. 11) による 17, 28, 32 m eV に認められるピークはそのような水素の局在振動によるものと考えられる。

5. 結

論

表面積の大きいニッケル微粒子の振動数分布と、それに吸着した水素の振動状態の研究を、低エネルギー中性子散乱の測定で行った。その結果は現在のところ決定的結論を導くほどには至っていない。それには散乱強度の微量な差を問題にしなければならない点が必要な難関であった。その上、この種の試料でよく問題になる調製の仕方による試料の微妙なちがひなど、結果の再現性を不安定なものとしていることも問題点であった。また金属の表面格子振動や吸着層での原子振動について、理論的実験的データのあまり多くないことも、結果の解釈だけでなく、実験の計画をむずかしくしている。

これらの問題点は今後解決されるべき点であるが、現在のところ、次の点が結論として指摘できる。

- (1) 吸着水素原子はニッケル原子よりも大きな振巾で振動している。
- (2) 吸着水素原子の拡散係数は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ よりも小さい。
- (3) 吸着水素原子はニッケルの振動の力の定数を変えるほど大きな影響を与えていない。
- (4) 吸着水素原子は、表面全体に伝播する表面振動よりも、むしろ個々が独立に局所的に振動している。
- (5) その吸着水素原子の局在振動には、金属原子と弱く結合して約 18, 28, 32 meV の低エネルギーの振動があると推定される。
- (6) ニッケル微粉末の振動数分布は、多結晶ニッケル板に比べて構造が複雑である。

文

献

- (1) K. Skoeld and G. Nelin, *J. Phys. Chem Solids*, 28(1967)2369
- (2) G. Verdun, R. Rubin and W. Kley, *Neutron Inelastic Scattering Vol. 1*, IAEA, Vienna, (1968)223
- (3) W. Gissler, G. Alefold and T. Springer, *J. Phys. Chem Solids*, 31(1970) 2361
- (4) R. Suhrman, G. Wedler and D. Schliephake, *Z. phys. Chem. N. F.*, 12 (1957)128
- (5) R. Gomer, R. Wortman and R. Lundy, *J. Chem. Phys.*, 26(1957)1147
- (6) R. Wortman, R. Gomer and R. Lundy, *J. Chem. Phys.*, 27(1957)1099
- (7) L. H. Germer and A. U. MacRae, *J. Chem. Phys.*, 37(1962)1382
- (8) F. M. Propst and T. C. Piper, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4(1967)49
- (9) W. A. Pliskin and R. P. Eischens, *Z. phys. Chem N. F.*, 24(1960)11
- (10) 吸着水素による中性子散乱の測定はまだ報告されていないが、水素を含む吸着種による中性子散乱は以下の文献に報告がある。

H. Boutin and H. Prask, *Advan. Colloid Interface Sci.*, 2(1968)1, および

JAERI-4043, 3rd Edition(1971)"Bibliography for Thermal Neutron Scattering"

- (1) 本橋治彦, 浜口由和, 坂本正誠, JAERI-memo-3770(1969)およびJAERI-memo-3771(1969)
- (2) 大浜順彦, 本橋治彦, 船橋 達, 坂本正誠, 竹田練三, JAERI-memo-3763(1969)
- (3) International Table for X-Ray Crystallography, Vol. 3, (1968)235
- (4) G. H. Vineyard, Phys. Rev., 110(1958)999
- (5) R. J. Birgeneau, J. Cordes, G. Dolling and A. D. B. Woods, Phys. Rev., 136(1964)1359
- (6) R. M. Brugger, AERE-R-4562, (1964)

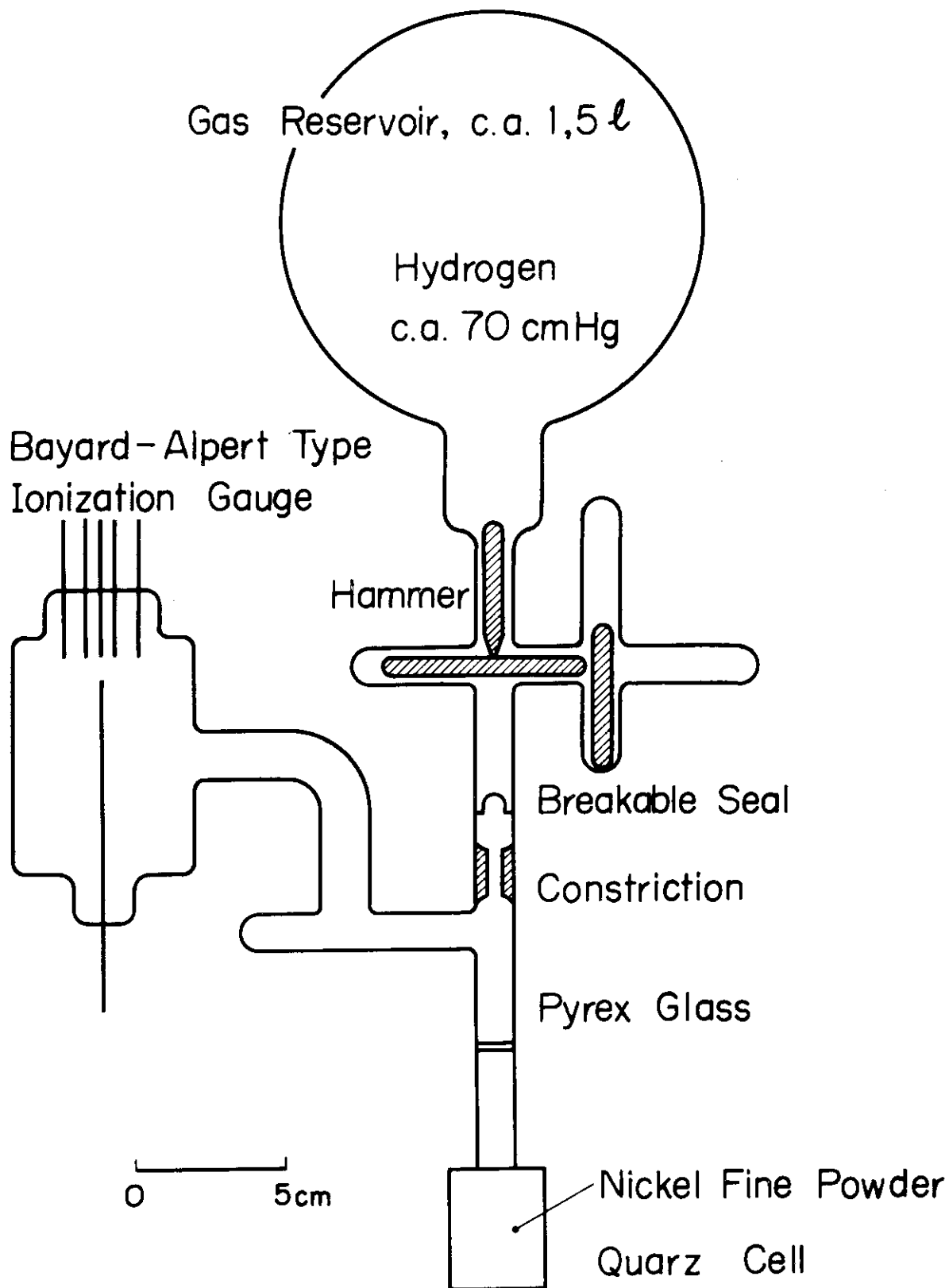
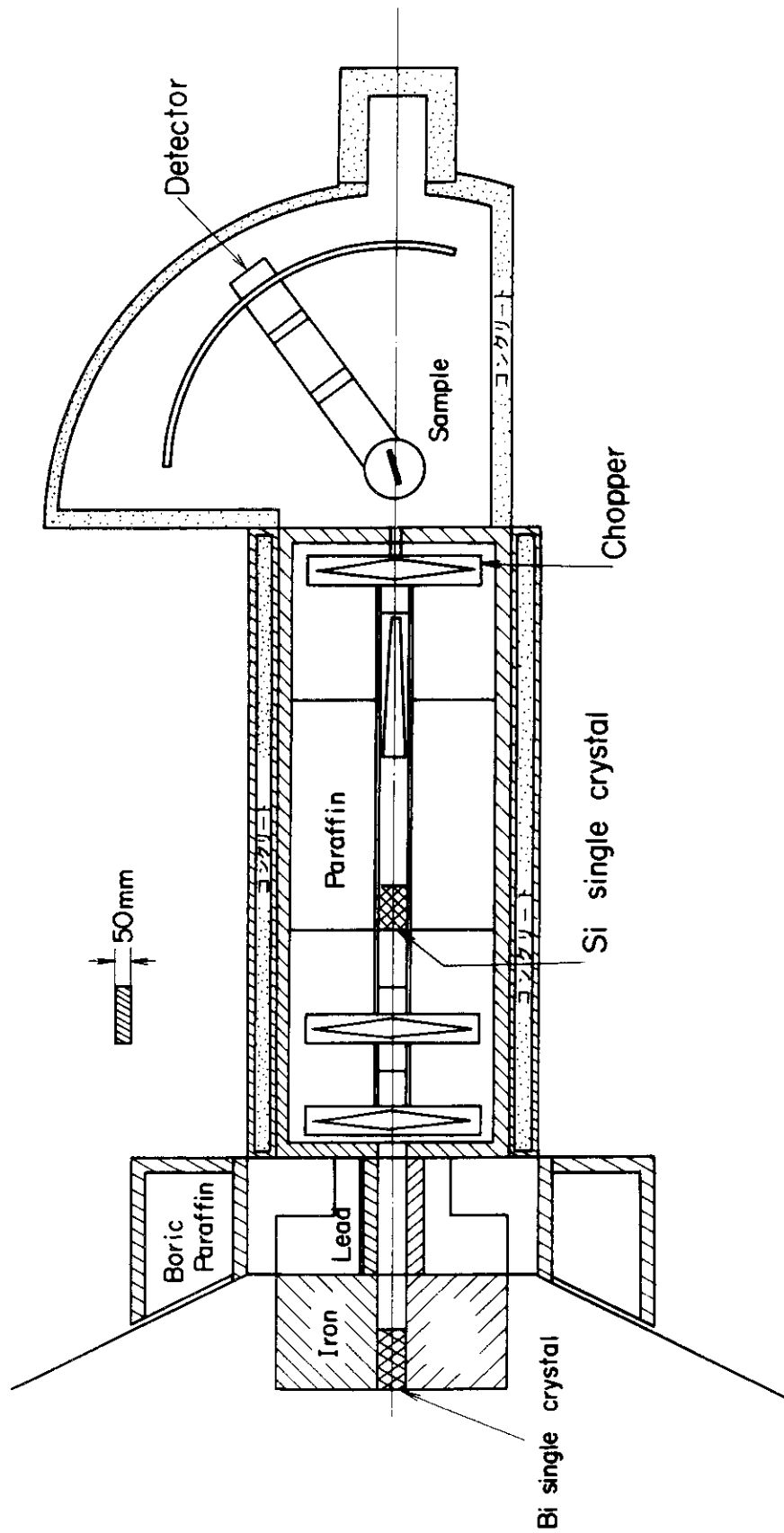


Fig. 1 ニッケル微粉末および水素の容器。



EXPERIMENTAL ARRANGEMENT

Fig. 2 PTNS-1, 飛行時間法による中性子分光器。

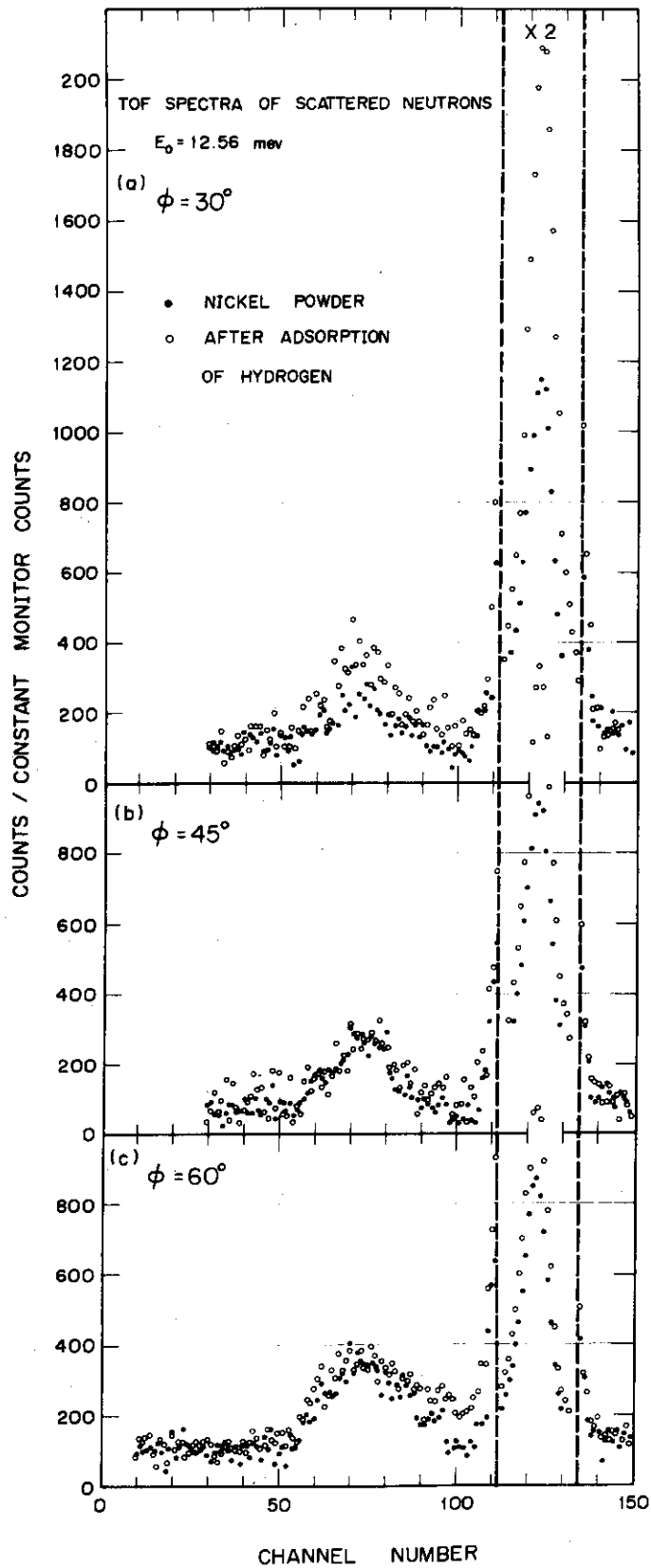


Fig. 3 第1回目の測定 (RUN 1) の結果。ニッケル微粉末に水素を吸着させる前 (黒丸) と後 (白丸) での散乱中性子の飛行時間スペクトル。横軸は時間分析器のチャンネル番号, 縦軸は散乱中性子の計測数。試料容器の石英による散乱はさしひいてある。

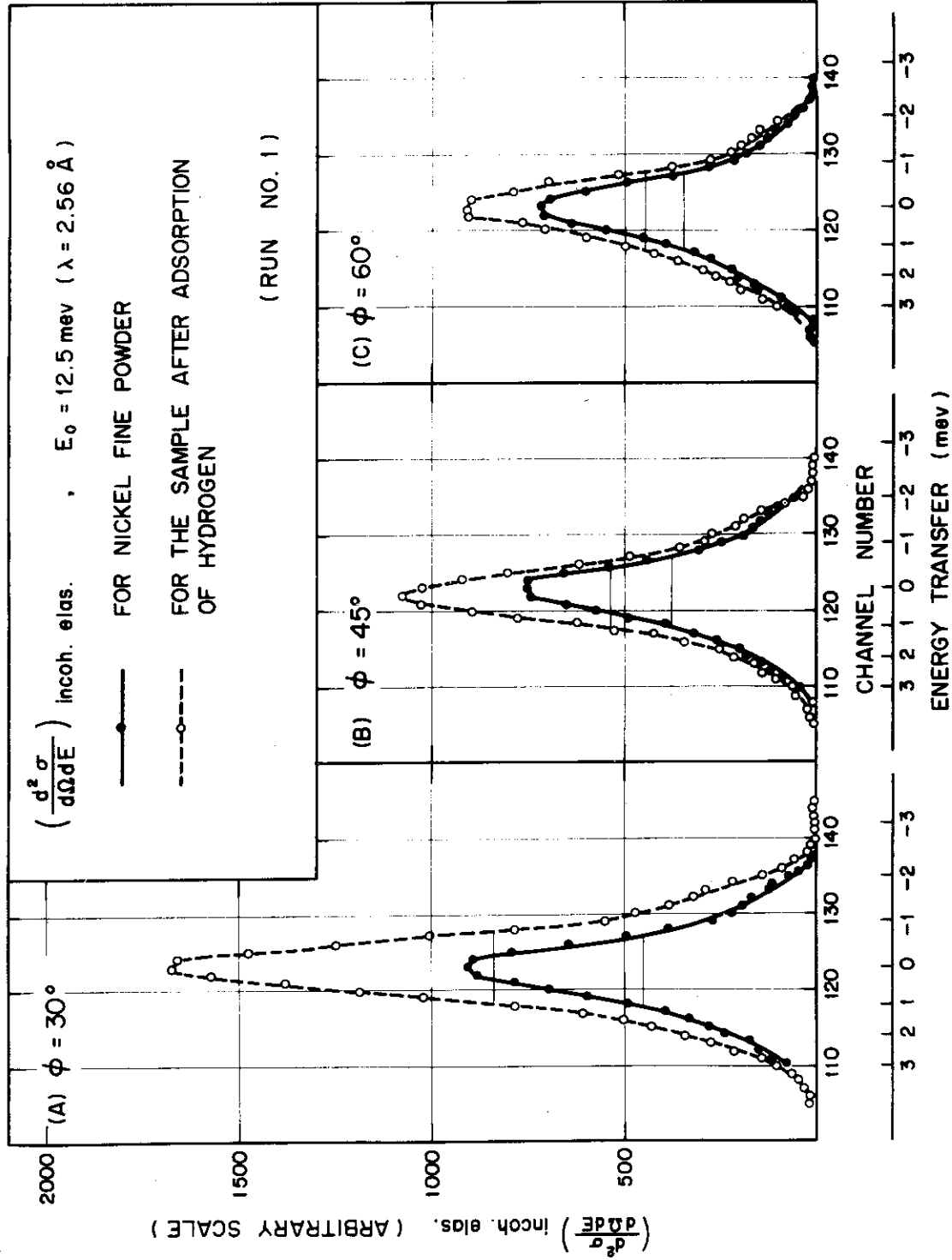


Fig. 4 ニッケル微粉末に水素を吸着させる前(黒丸)と後(白丸)での弾性散乱部分の微断面積。縦軸はエネルギーと立体角に関する微断面積、横軸は時間分析器のチャンネル番号およびそれに対応するエネルギー交換量。

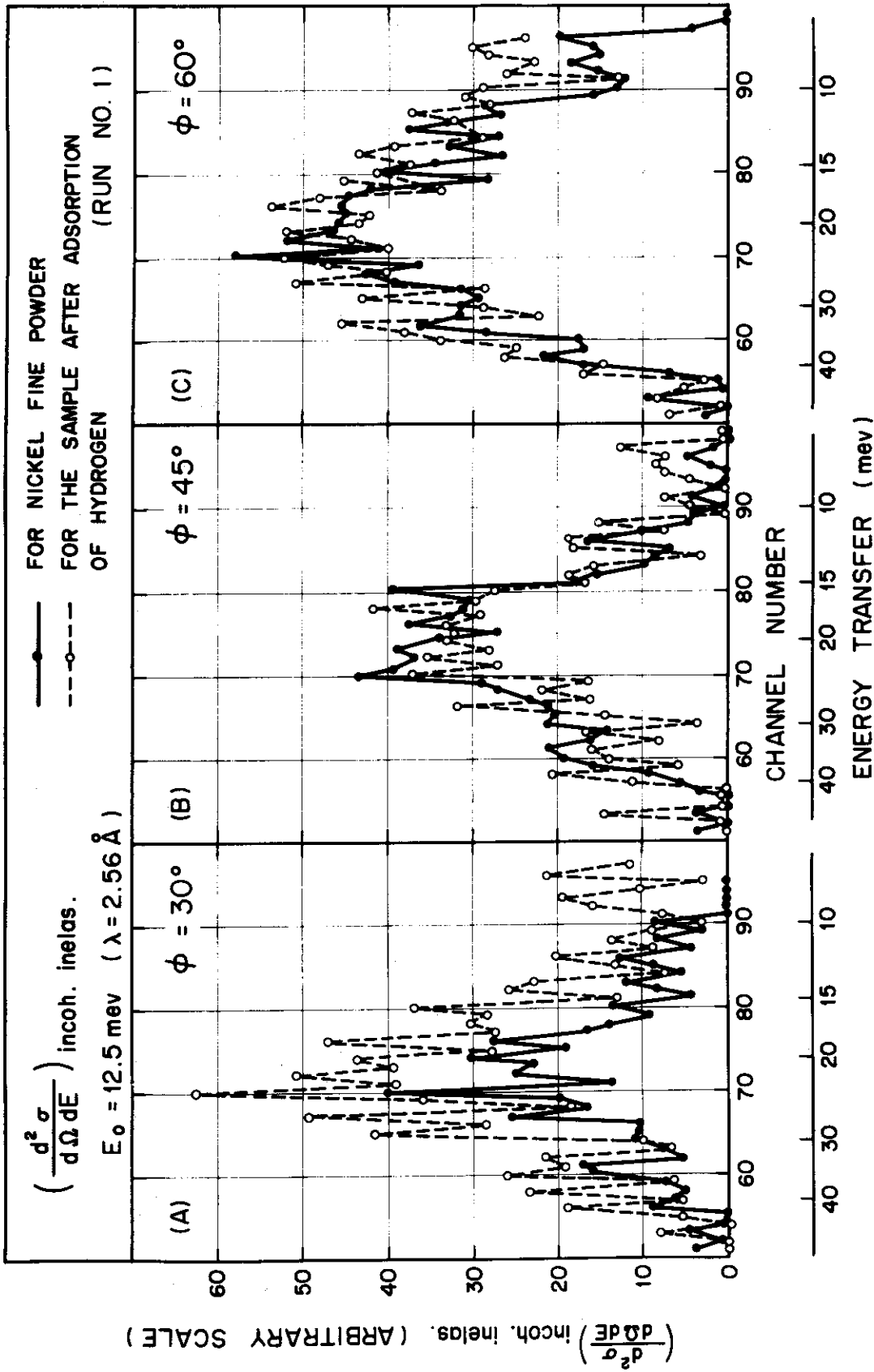


Fig. 5 ニッケル微粉末に水素を吸着させる前(黒丸)と後(白丸)での非弾性散乱部分の微分断面積。縦軸はエネルギーと立体角に関する微分散乱断面積、横軸は時間分析器のチャンネル番号およびそれに対応するエネルギー交換量。

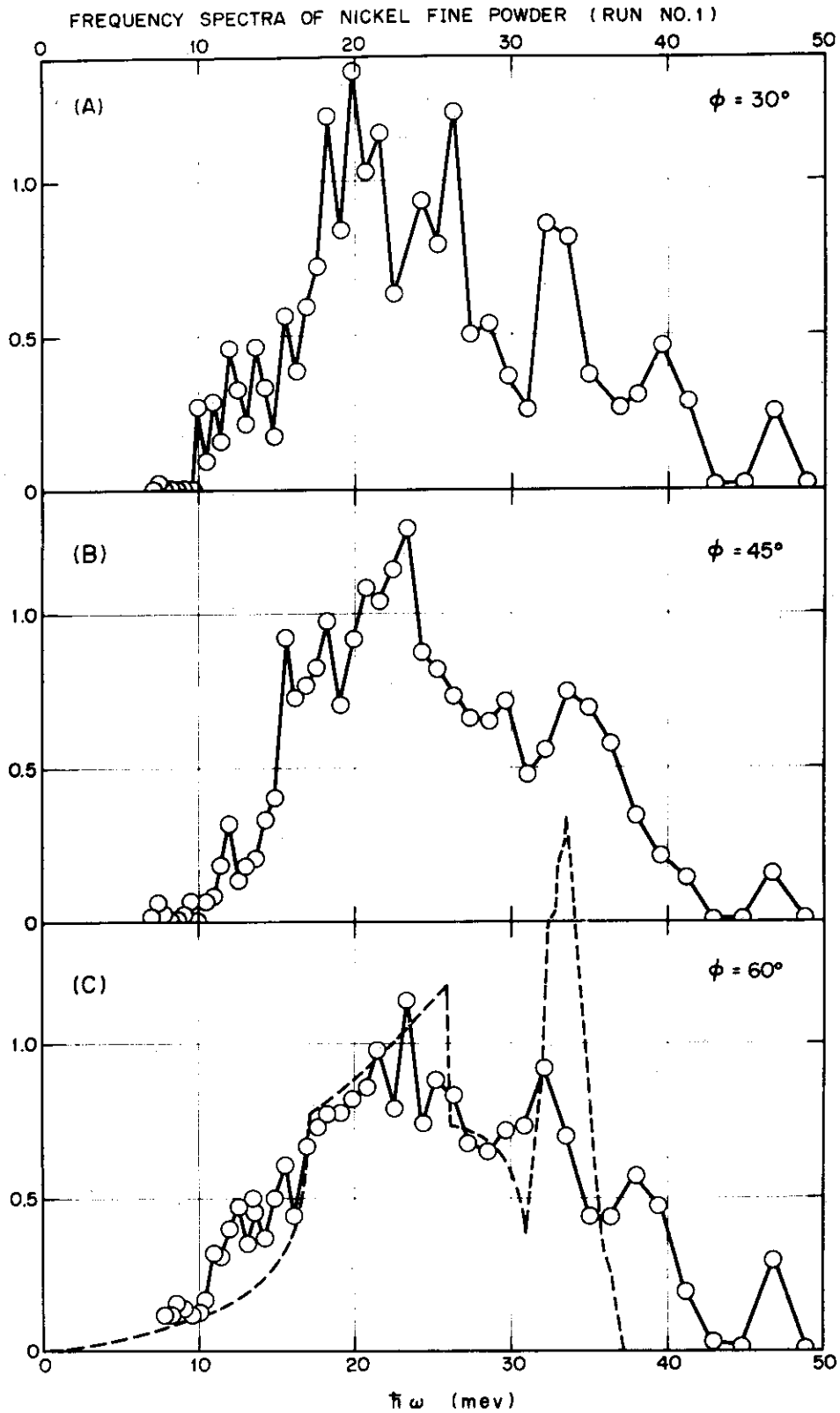


Fig. 6 ニッケル微粉末の振動数分布。縦軸は振動の一般化状態密度、横軸は振動のエネルギー。(C)の点線は計算によるもの¹⁵⁾

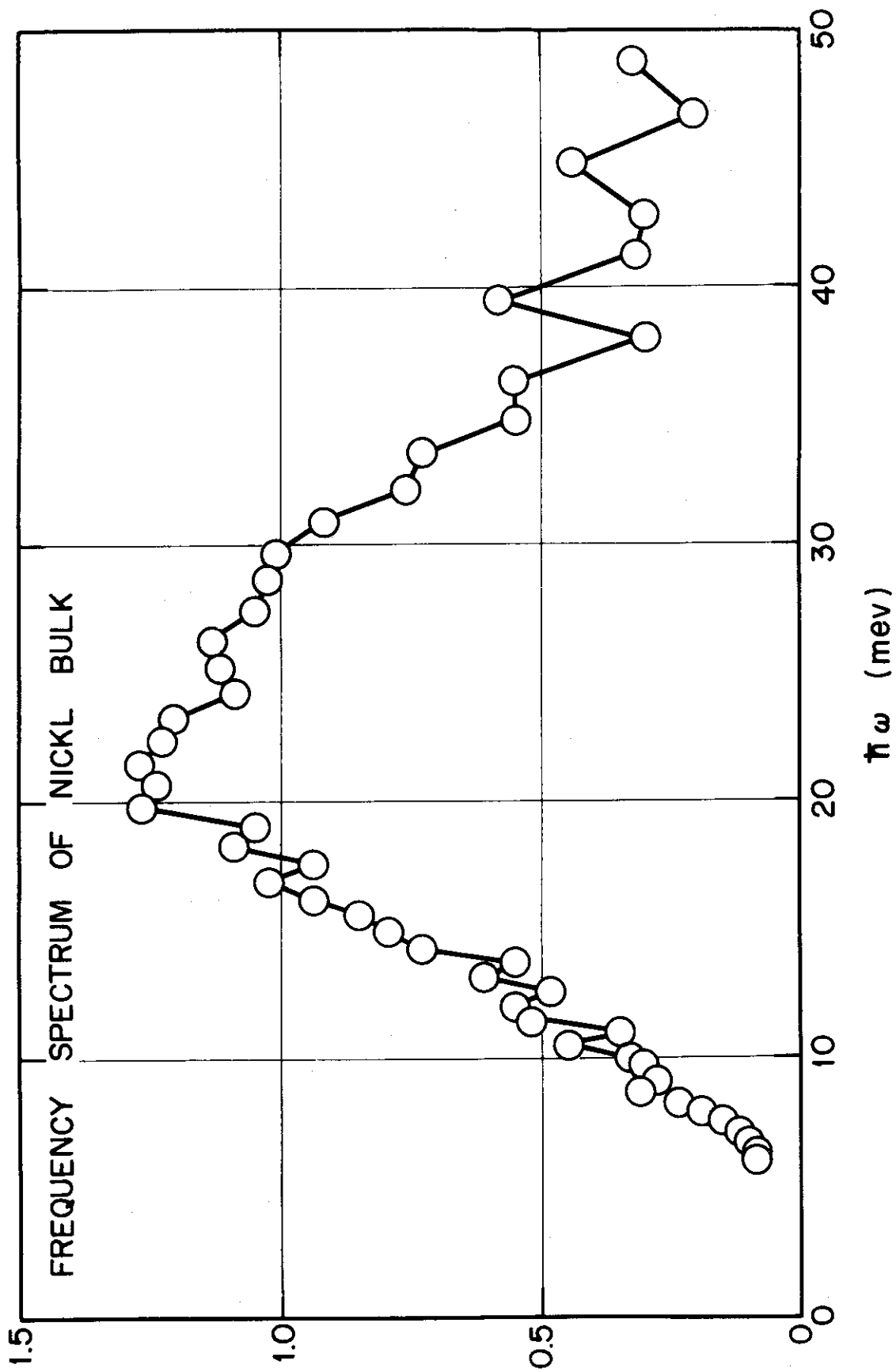


Fig. 7 多結晶ニッケル板について求められた振動数分布。横軸は振動のエネルギー，縦軸は振動の一般化状態密度。

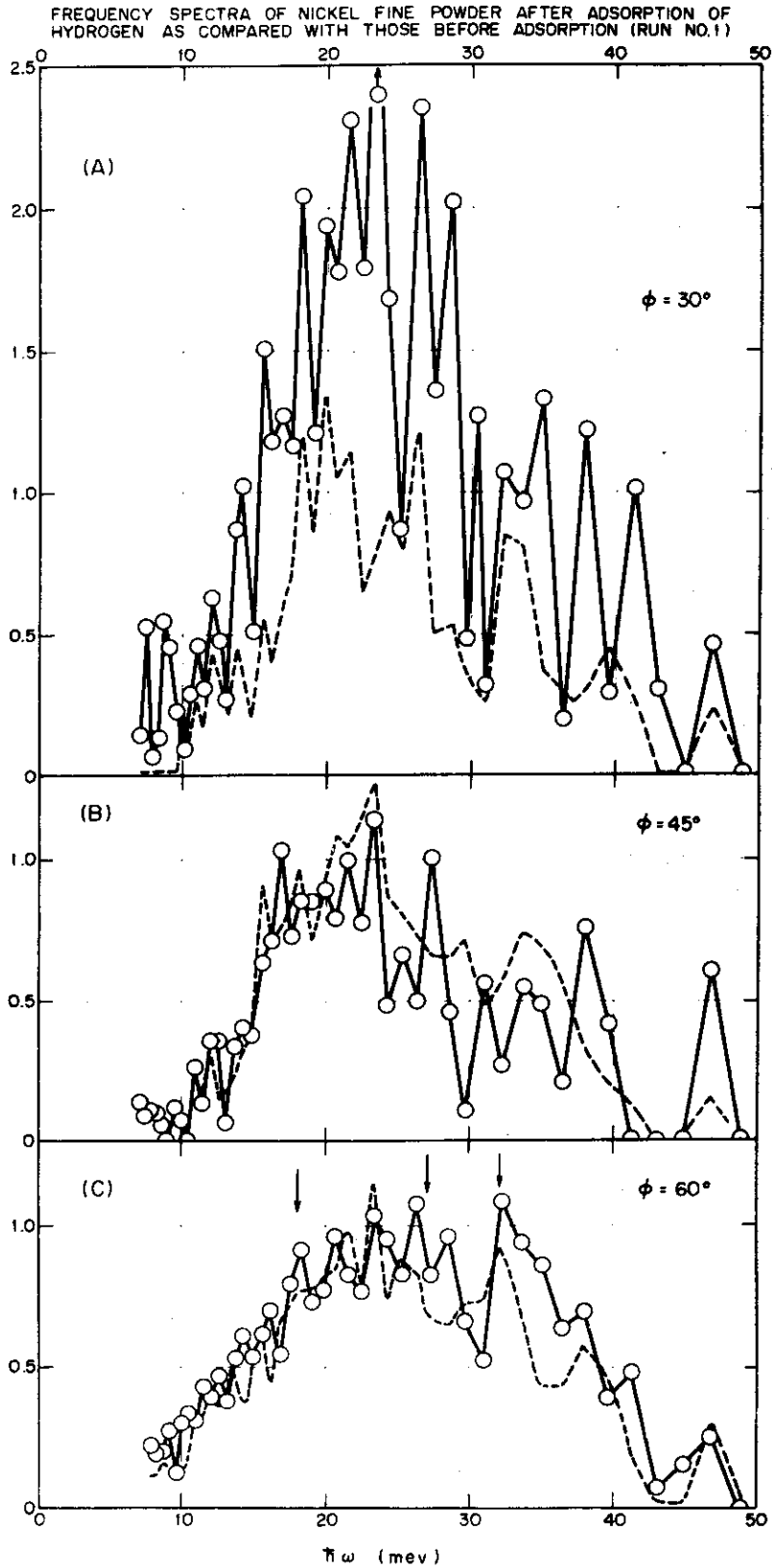


Fig. 8 ニッケル微粉末に水素を吸着させたものの振動数分布。縦軸は振動の一般化状態密度、横軸は振動のエネルギー。点線は Fig. 6 をうつしたもの。

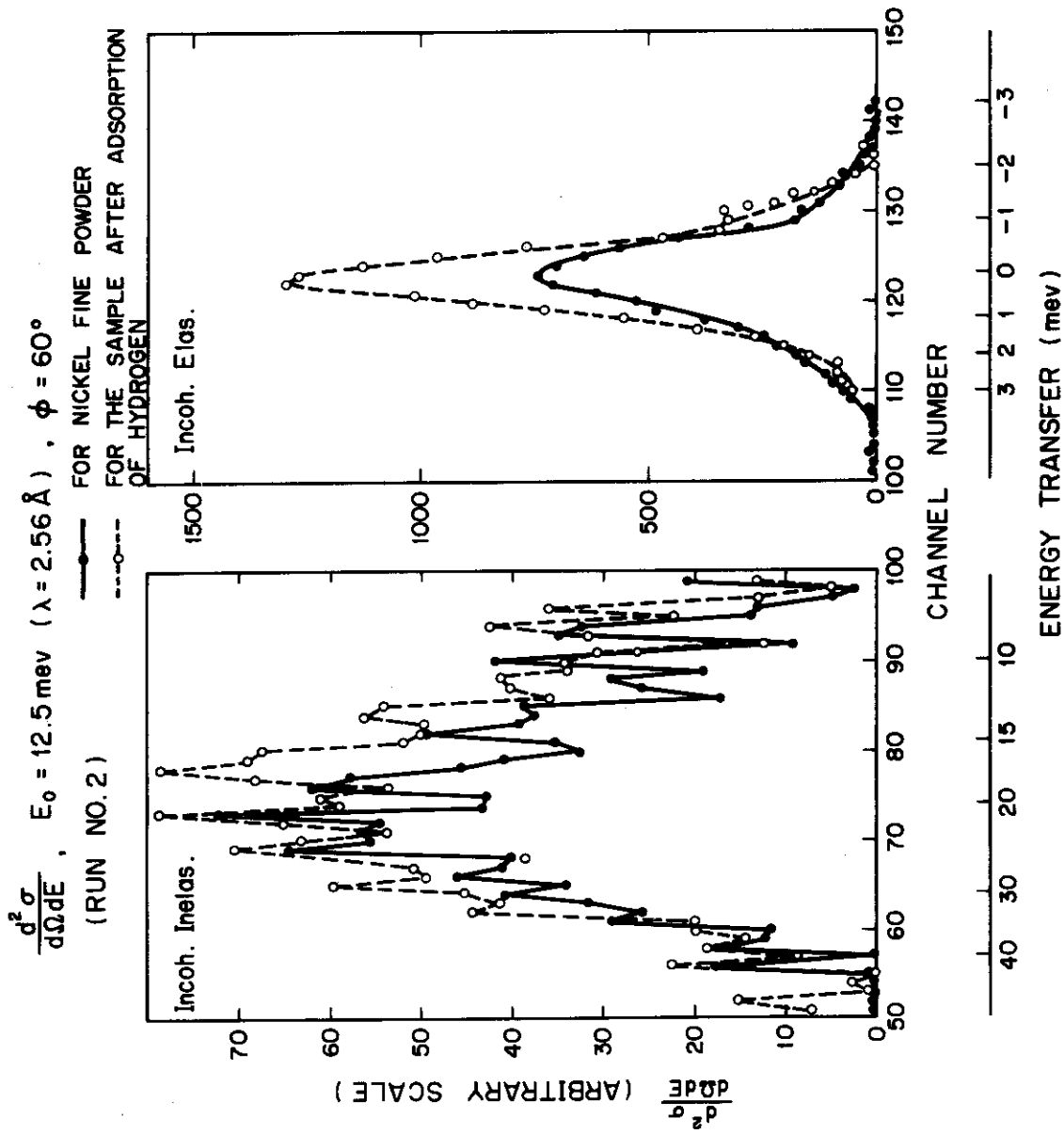


Fig. 10 2回目の測定結果の微分断面積。横軸は時間分析器のチャンネル番号およびそれぞれに対応するエネルギー交換量，縦軸はエネルギーと立体角に関する微分断面積。左図は非弾性散乱部分，右図は弾性散乱部分。

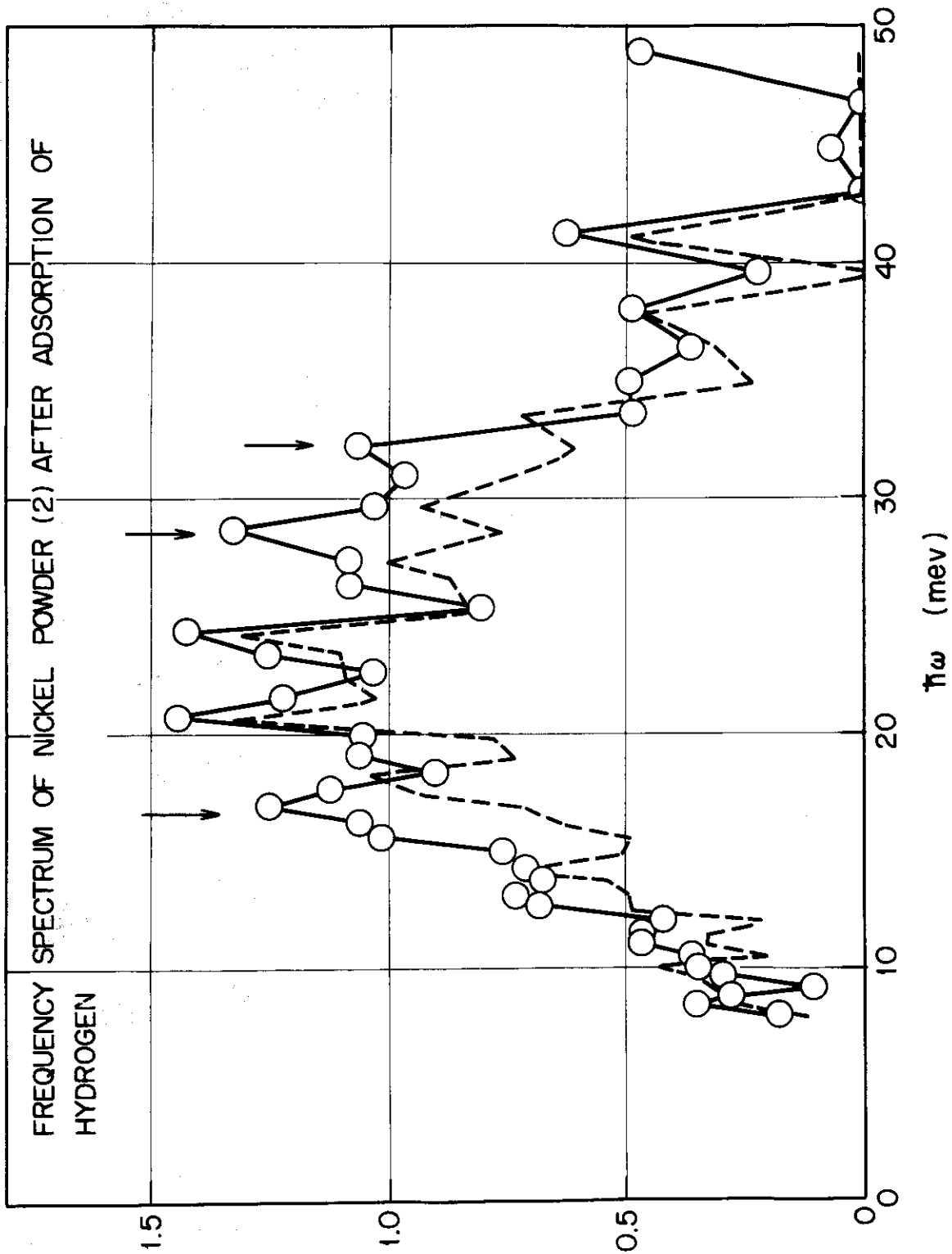


Fig.11 2回目の測定から求められた振動数分布。横軸は振動のエネルギー, 縦軸は振動の一般化状態密度。点線はニッケル微粉末に水素を吸着させる前のもの, 白丸と実線は水素吸着後のもの。

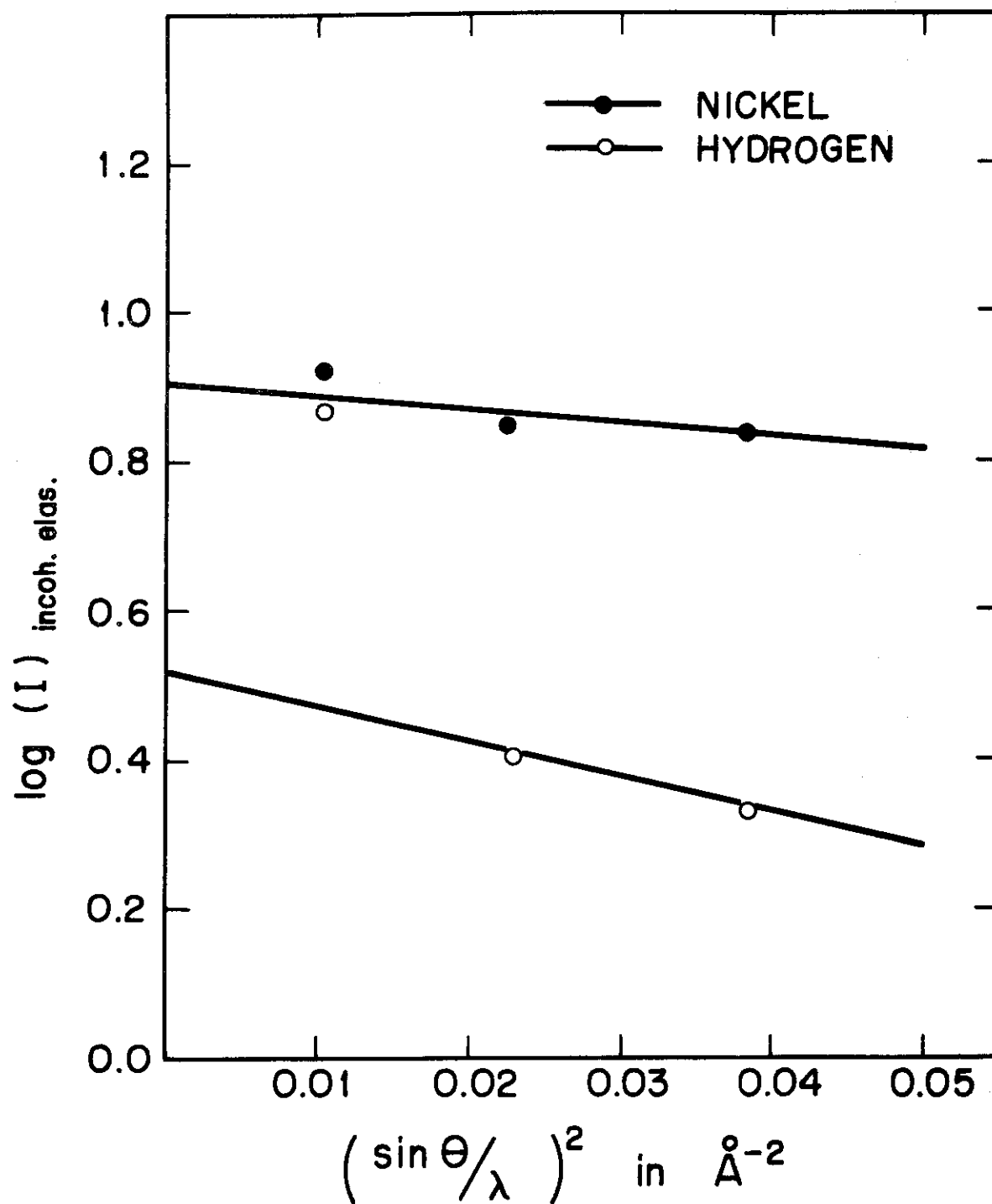


Fig.12 弾性散乱部分の積分強度の散乱角依存性。縦軸は積分強度の対数，横軸は $\sin^2(\phi/2)/\lambda^2$ 。黒丸はニッケルについて，白丸は吸着水素について。