

## ガラス表面における油分子の吸着現象の分子線法による研究

Study on Adsorption Phenomena of Oil Molecules on Glass Surface by Molecular Beam Method

富 永 五 郎・辻 泰

固体表面に衝突した気体分子の大部分は、一度表面に吸着し、ある時間経ったのち離脱して気相にもどる。この吸着状態にいる時間を分子の吸着の life time という<sup>1)</sup>。この考え方は、気相に存在する分子の数が刻々変化するような場合に使うと便利であって、真空工学において装置の排気過程に及ぼす吸着の影響を論ずるようなときにはしばしば使用されている<sup>2)3)</sup>。

吸着の life time  $\tau$  は、 $E_a$  を分子の離脱の活性化エネルギー、 $R$  を気体定数、 $T$  を絶対温度とすれば、一般に

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/RT}$$

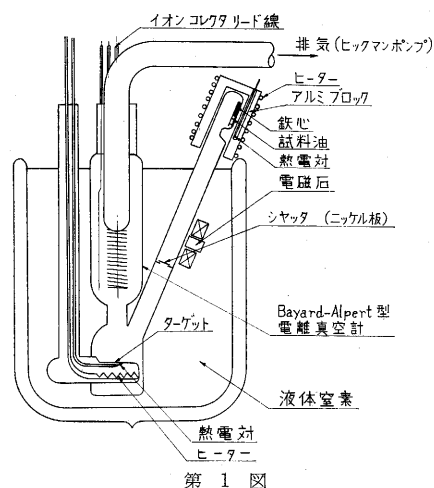
としてあらわすことができる。ただし  $\tau_0$  は  $10^{-13}$  (sec) 程度の大きさを持つ定数で、吸着状態と気体状態にいる分子の分配関数の比である<sup>1)</sup>。

物理吸着では、 $E_a$  は吸着質になる気体の蒸発熱にほぼ等しいから、窒素などでは  $E_a$  は 1.5 kcal/mole 程度であって、20°C では  $\tau$  は  $10^{-12}$  sec となり非常に小さい。ところが油拡散ポンプに使用する油のような物質になると  $E_a$  が 20 kcal/mole 程度であるため、20°C での  $\tau$  は  $10^2$  sec 程度になって、容器や配管の中で分子が空間を飛んでいる時間よりも衝突した壁に吸着している時間の方がずっと長くなって来る。そのため配管中の流れ、とくに非定常状態を考えるとときには、流れの状態の変化は吸着時間に大きな影響をうける。

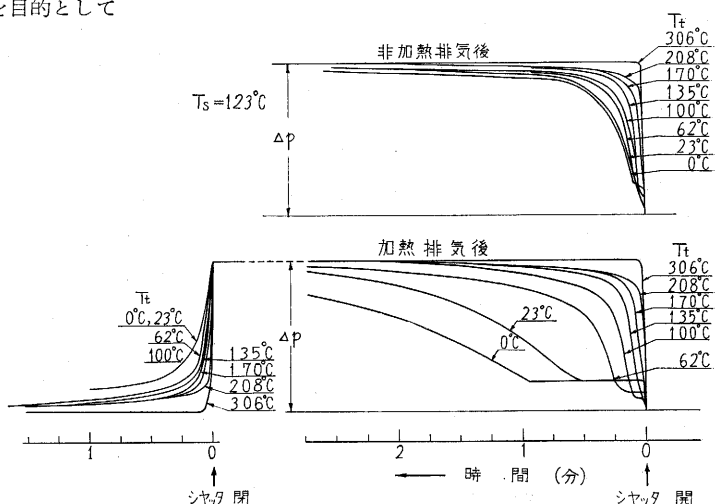
この研究は、油分子の分子線を使って、吸着の life time と  $E_a$  を単純な過程から求めることを目的としている。

実験装置は第 1 図に示すように Bayard-Alpert 型電離真空計の下に、硼珪酸ガラスのターゲットを取り付け、その温度をヒータで加減するとともに熱電対で読み取れるようにしてある。このターゲットに向かって、油蒸気 (di-2-ethyl hexyl phthalate, 別名 D.O.P. ポンプ油としての商品名 Octoil) の発生源が取りつけてある。油は鉄片付きのガラスの“つぼ”に入れて浄化装置から真空中を運搬し、図に示す位置におさめ、周囲を電気炉で加熱する。電磁石に電流を通じると、ニッケル製のシャッターが開き、油の分子がターゲットに衝突するようになっている。この装置は、450°C の電気炉中でヒックマンポンプで排気しながら数時間脱ガスし、全体を液体窒素で冷却すると、残留気体の圧力を  $5 \times 10^{-10}$  Torr 程度に下げることができる。この状態で油の分子流をターゲットに当てると、一度吸着した後、離脱して電離真空計のイオン化する空間に飛び込んだ分子によってイオン電流が流れるから、イオン電流はターゲットからの分子の離脱速度に比例すると考えることができる<sup>4)</sup>。ターゲット温度  $T_t$  を変えて行なった測定結果の一部は第 2 図に示すようになった ( $\Delta p$  の絶対値は窒素換算で  $0.5 \sim 1 \times 10^{-9}$  Torr)。

シャッターを開いたときに、ターゲットに当たる分子の数を  $\alpha$  個/sec とすると、離脱速度  $N$  個/sec は最初ターゲットに吸着分子が無い場合には



第 1 図



第 2 図

\* イオン化する空間を通らなかった分子は、液体窒素の温度に冷却された壁に吸着してしまっていて測定にかからない。

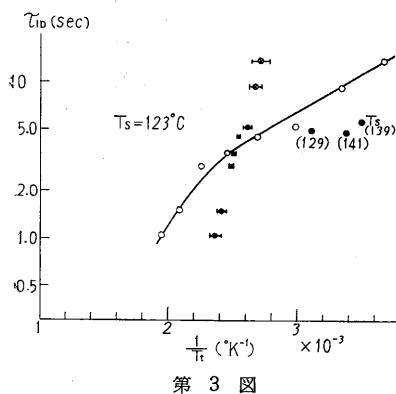
## 研究速報

$$N = \alpha(1 - e^{-t/\tau})$$

となる。また  $n_0$  個の分子が吸着している状態でシャッタを閉じると離脱速度は

$$N = n_0 e^{-t/\tau}$$

にしたがって減少する。すなわち第2図の時定数から各  $T_i$  での  $\tau$  が求まるはずである。ターゲットを十分加熱排気した後での吸着には、後でのべるような  $E_a$  の大きい吸着を含んでいるので、いまここでのべた条件は、非加熱排気後の吸着と、シャッタを閉じた後の離脱速度の変化に適用しうる。この二つの場合は  $\tau$  がほとんど同じである。そこでシャッタを閉じたときの  $\tau$  をとり、 $T_i$  との関係の求めてみると第3図の○印のようになる。



第3図

温度  $T_i'$  は、 $k$  を定数として、

$$T_i' = T_i + k(T_s - T_i)$$

と考えることができる。  $T_s$  を変えて  $\tau$  を求めた結果から  $k$  は 0.70~0.85 の範囲にあることがわかったので、それによって温度を補正した結果は第3図の×印に示すようになった。この傾斜と  $\tau$  とから、 $E_a$  は約 20 kcal/mole,  $\tau_0$  は約  $5 \times 10^{-11}$  sec が得られた。

一度十分加熱排気したターゲットに油分子を吸着させ、そのままの温度で排気した後、ターゲットの温度を

$$T_i = T_{i0} + \beta t$$

の関係で時間  $t$  とともに直線的に上昇させると、100°C 前後に離脱速度のピークがあらわれる。離脱速度  $N$  が吸着分子の数  $n$ 、離脱反応の速度定数  $\nu$  として、

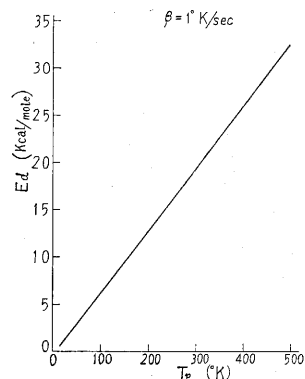
$$N = -\frac{dn}{dt} = \nu e^{-E_a/RT}$$

の関係にあると仮定すると、 $N$  が最大になる温度  $T_p$  と、 $E_a$  との関係は一義的にきまってくる<sup>5)6)</sup>。  $\nu$  を  $10^{13}$  sec<sup>-1</sup>,  $\beta = 1^\circ\text{K/sec}$  としたときの  $E_a$  と  $T_p$  の関係は第4図のようになる。

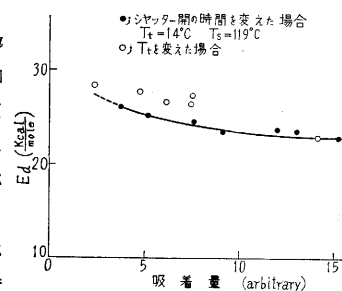
第4図を使って排気のみでは脱離しない吸着の  $E_a$  を求めると、 $E_a$  は第5図のように吸着量の増加とともに減少していることがわかる。  $T_i$  を徐々に下げていって、

ターゲットに多量の油分子を吸着させ、それから温度を時間に対して直線的に上昇させると第6図のような離脱速度の spectrum が得られる。第4図を適用すると、65°C のピークは  $E_a$  が 22 kcal/mole で第3図に示した実験の場合には排気のみで離脱したもの、135°C のピークは  $E_a$  が 27 kcal/mole で加熱によつてはじめて離脱させ得る吸着に対応していることがわかる。

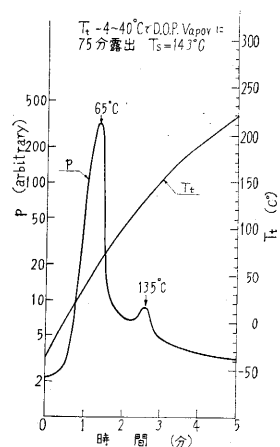
油分子を当てながらターゲットの温度を下げてゆくと、 $T_i = -10^\circ\text{C}$  付近を境にして、第3図の  $\Delta p$  に相当する値が急激に減少しはじめる。これはターゲットからの油分子の離脱速度が、 $T_i$  のみで決まる領域（蒸発と同じ状態）になったためと考えられるので、 $\Delta p$  の温度変化から蒸発熱を求めることができる。その結果は蒸発熱は 22 kcal/mole であつて、第3図から求めた  $E_a$  と、他の方法によつて石井・中山が求めた蒸発熱 22 kcal/mole とによく一致している。



第4図



第5図



第6図

(1963年4月11日受理)

## 文献

- 1) S. Kruyer; Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. B58 73 (1955).
- 2) C. Hayashi; 4th National Symposium on Vacuum Technology Trans. 13 (1957).
- 3) 富永; 「真空」に投稿予定
- 4) G. R. Giedd and M. H. Perkins; Rev. Sci. Instrum. 31 773 (1960).
- 5) P. A. Redhead; Vacuum 12 203 (1962).
- 6) G. Carter; Vacuum 12 245 (1962).
- 7) 石井・中山; 真空 1 222 (1958).