

高真空, 超高真空における物理吸着の測定

Measurements on the Physical Adsorption in High and Ultrahigh Vacua

辻 泰*

Yutaka TUZI

高真空, 超高真空における物理吸着の研究は, 真空工学の立場からも, 吸着現象と表面の物理化学的研究の立場からも重要な問題である。しかし十分な精度で測定をおこなうためには, 圧力の測定をはじめ, 真空技術的に困難な点がたくさん残っている。現在では, 極低圧領域において, 吸着量と圧力の直線関係が成立せず, 圧力 10^{-10} torr, 吸着量 10^6 molec./cm² (単分子吸着層の 10^{-6}) 程度までの範囲で, 吸着は Dubinin-Radushkevich の関係式にしたがうことが明らかにされている。

1. 極低圧での吸着測定の現状

真空工学においては, 装置の排気におよぼす残留気体の吸着現象の影響が, 真空度の向上 (圧力の低下) とともに急速に大きくなるのが近年特に強く認識されるようになってきた¹⁾。物理吸着にかぎっていうと, 実際の真空装置において室温で問題となるのは, 水と, 拡散ポンプ油のような大きい有機物とである。しかし, 冷却トラップ, ソープションポンプなどのように 100°K 以下に冷却された面が存在すると, そこでは炭酸ガス, 窒素, 一酸化炭素など, 多くの気体の物理吸着の効果を無視することができなくなる。このような場合の相対圧は当然きわめて低いもので, たとえば液体窒素 (77.4°K) で冷却された面が 10^{-6} torr の窒素分圧を保っている真空中にあると, その面に対する相対圧は 10^{-9} である。ところが物理吸着の測定は, 通常, 相対圧のあまり低くないところでおこなわれているので, その物理化学的研究は吸着分子間の相互作用の面からあつかわれていることが多い。実用的観点からも, 表面積測定の手段として, あるいは吸着剤表面でおこる現象としての物理吸着は, 相対圧 0.1 前後から, それ以上の範囲が主として問題となる。そして, 吸着量と圧力との関係は, 相対圧の降下とともに直線的となり, Henry の法則にしたがうものと考えられていて, 吸着等温式も BET や Langmuir の式のように低圧で直線関係をしめすのは合理的であるとされている。これは表面が吸着に対して一様な性質を持っていると仮定すれば, 一見当然のことなので, 実験的に求めた吸着等温線を極低圧にまで延長(外そう)する必要がおこった場合(たとえば平衡吸着熱の計算)には, Henry の法則が成立していると仮定して処理している。

このように実験結果が, あまり無いのにもかかわらず, 10^{-4} ~ 10^{-10} torr の高真空から超高真空といわれるような極低圧領域での測定を, あらためて実行してみようという試みは最近までなされていなかった。その理由の一つは圧力測定の困難さにある。しかし超高真空技術の進歩にもなって, 真空計内でおこる現象が, 少しずつ明

らかにされるとともに, 真空計の選択と使用法が適切になったため, ようやく超高真空における物理吸着の測定がおこなわれはじめてきた。測定は, まず Hansen²⁾ によって開始され, Hobson-Armstrong³⁾, Baker-Fox⁴⁾, Endow-Pasternak⁵⁾, Schram⁶⁾, 辻一斎藤⁷⁾ などによって資料の蓄積がおこなわれている。

2. 圧力測定における問題点

圧力測定というよりも, この場合には真空度測定といった方がぴったりする。

まず使用可能と考えられる真空計としては, McLeod 真空計, 隔膜真空計, Pirani 真空計, 電離真空計などが考えられる⁸⁾。これらの真空計の使用可能範囲を考慮に入れると, 超高真空で吸着測定をおこなうときに使用する真空計は電離真空計に限定されてしまう。

高真空領域では, その他の真空計も使用可能であるが, 隔膜真空計は装置の容積を大きくするという欠点があり, 真空度に対する校正も必要で, 測定可能な圧力の下限も, あまり低くは取れないから使用例が少ない。

Pirani 真空計は容積を小さく作ることが可能で, 測定系や被測定気体に悪影響をおよぼすことも少なく吸着測定用としてはぐあいの良い真空計であるが, 校正をししばしばおこなわないと, 圧力の絶対値の測定(すなわち吸着量の定量的測定)がむずかしいのが大きな欠点である。しかし, 圧力の相対的変化のみでよいような測定法を採用する場合には 10^{-6} torr 程度までの使用は, それほど困難ではない。

McLeod 真空計には, 容積の増加と水銀蒸気の処理の問題がある。吸着測定の場合には, 水銀蒸気が吸着媒に達するのを防止するための液体窒素で冷却したトラップが使えないので, 金のガーゼなどを配管の途中に入れて, 目的を達しようとする試みがなされている⁹⁾。このような難点があるにもかかわらず, McLeod 真空計は圧力の絶対測定が可能であるため, 高真空での測定に使用されることがある。

電離真空計は, 高真空, 超高真空で, もっとも使いやすい真空計なので, 前記の Hansen 以下の吸着測定も, す

* 東京大学生産技術研究所第1部

べて、この真空計によっておこなわれている。しかし、圧力とイオン電流との直線性が、圧力の高い範囲で失われるし、圧力の低い範囲では軟X線限界のため、ふたたび直線性が失われるという欠点がある。また、軟X線限界を 10^{-11} torr の領域にまで下げた Bayard-Alpert 型電離真空計は、三極管型のものに比べて、圧力による感度の変動率が比較的大きいことが報告されているから¹⁰⁾、使用前に十分注意して校正をおこなわねばならない。Pirani 真空計に比べて感度の経時変化は少ない。

電離真空計を使用するにあたって、もう一つの大きな問題は真空計自身の気体吸収作用である¹¹⁾。その作用はイオン化した気体が集イオン電極や管壁に衝突することによっておこる電気的なものと、電子源として存在する高温の(しばしば白熱の)フィラメントの表面でおこる化学的なものとの組み合わせであって、Bayard-Alpert 型電離真空計では表 1 に示すような値となる。

容積 $V(l)$ の容器を排気速度 $S(l/sec)$ のポンプで排気する場合、圧力 p (torr) は最初の値 p_0 (torr) から、 $p = p_0 \exp(-St/V)$ で減少するから、圧力減少の定数数は $V/S(sec)$ である。したがって、容積をできるだけ小さくして吸着量測定感度を向上させたい場合には、電離真空計の気体吸収作用が相当邪魔になることが明らかである。

この影響を、できるだけ小さくするためには、フィラメントの温度を低くし、電子電流を小さくすればよい。しかし電子電流を 1 mA 以下にすると、集電子電極の表面への、一酸化炭素の吸着が原因となっておこると考えられている、イオン電流の異状増加があって、正しい真空度の値をうることができなくなる¹²⁾。もっとも、この異状現象は残留気体中に一酸化炭素が酸素が無ければ、おこらないはずであるが、そのような状態を作るのは非常に困難である。

さらに電離真空計は、主として高温のフィラメントを持っているために、水素¹³⁾、酸素¹⁴⁾、一酸化炭素¹⁴⁾¹⁵⁾ などのような活性な気体と反応す

る。そのため、電離真空計を使用した吸着測定は、現在のところ窒素、アルゴン、クリプトン、キセノンのみについておこなわれている。

3. 吸着量測定法とその結果

真空計に何も問題が無ければ、容量法のような静的方法によって吸着量を測定するのが、もっとも標準的であり、また信頼のおける結果を求めやすい。しかし、超高真空での吸着測定には、前節で述べたような真空計の作用があるため、かならずしも静的方法がすぐれているとはかぎらない。

現在までにおこなわれた測定においても、静的な方法は Hobson-Armstrong³⁾ と Schram⁶⁾ によって取られただけで、他は気体を常に流しながらおこなう動的な方法によっている。

(1) 静的測定法

静的測定法の代表的な例は Hobson-Armstrong のものである³⁾。その実験装置は図 1 にしめすようなもので、到達真空度は 2×10^{-10} torr である。吸着媒は 500 cc のパイレックスガラス製フラスコの内面(幾何学的表面積 311 cm²)で、その面は溶剤で洗うなどの処理を受けていない。圧力測定は Bayard-Alpert 型電離真空計 G_1, G_2 で

表 1 Bayard-Alpert 型電離真空計の初期気体吸収速度

測定者	気体	最大吸収速度 ($l \cdot sec^{-1} \cdot ma^{-1}$)	集電子電極電圧 (V)	条 件	測定圧力 (torr)
Varnerin, Carmichael ^{a)}	He	1×10^{-5}	150	ガラス表面 ガラスに薄く金属が蒸着した面	10^{-4}
		5.5×10^{-5}			
Young ^{b)}	He	4×10^{-5}	145	金属蒸着膜で汚れた面 ガラス面(清浄, 汚れ)	10^{-4} 2×10^{-5}
	N ₂	1×10^{-2}			
Bills, Carleton ^{c)}	N ₂	6.5×10^{-3}	118	清浄な面 汚れた面 " "	5×10^{-4} 1×10^{-4} 1.25×10^{-5} 1.25×10^{-6}
		5×10^{-2}			
		O ₂			
鹿又, 小栗, 金子, 早川 ^{d)}	A	5×10^{-3}			
	Ne	6.7×10^{-4}			
	He	2×10^{-4}			
	CO	$0.54 l/s(10mA)$			
	N ₂	5.4×10^{-2}			
	CH ₄	1.5×10^{-2}			
Hobson ^{e)}	N ₂	2.5×10^{-1} 3×10^{-2}	255	化学的吸収 電気的吸収	10^{-9}
Cobic, Carter, Leck ^{f)}	He	6.2×10^{-4}	250		$10^{-4} \sim 10^{-5}$
	Ne	7.0×10^{-4}			
	A	1.7×10^{-3}			
	Kr	5.2×10^{-3}			
	Xe	6.0×10^{-3}			

a) L. J. Varnerin Jr. and J. H. Carmichael: J. appl. Phys. 26 (1955) 782.
 b) J. R. Young: J. appl. Phys. 27 (1956) 926.
 c) D. G. Bills and N. P. Carleton: J. appl. Phys. 29 (1958) 692.
 d) 鹿又, 小栗, 金子, 早川: 応用物理, 28 (1959) 584.
 e) J. P. Hobson: Vacuum, 11 (1961) 16.
 f) B. Cobic, G. Carter and J. H. Leck: Brit. J. appl. Phys. 12 (1961) 288.

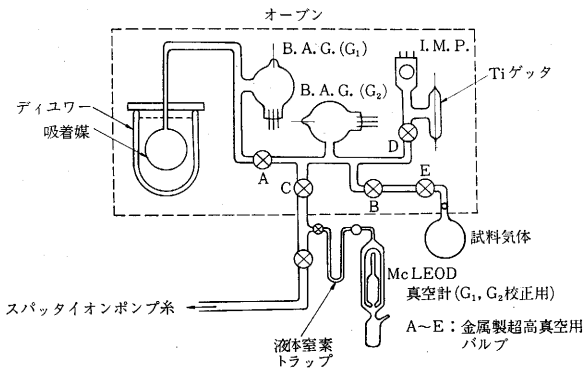


図1 Hobson-Armstrong の実験装置

おこなっていて、それらの校正には McLeod 真空計を使っている。

吸着量の測定は本質的には容量法と同じである。まず気体を導入して、バルブAで切断された容積内の圧力測定 (G₁ による) から、そこに存在する気体分子の数 n_1 を求め、次に吸着媒を冷却し、その時、空間に残っている分子の数 n_2 (thermal transpiration の影響を考慮に入れる) を求め、吸着量を $n_1 - n_2$ から得ている。窒素の吸着測定の際の G₁ の指度は図2のようになっている。

吸着媒冷却用の寒剤を入れるデュワーは、寒剤の上部の空間を排気できるようになっていて、その部分を減圧にすることによって、液体酸素の温度 (90.2°K) から固体窒素の温度 (63.3°K) までの任意の温度を得ている。温度は吸着媒フラスコの中央の深さに置いた銅・コンスタンタン熱電対で測定して ±0.1°K に保たれており、寒剤の下部に電熱線を入れて対流を作っておけば、吸着媒フラスコの上縁と底のところとの温度差を 0.05°K にしておくことができた。

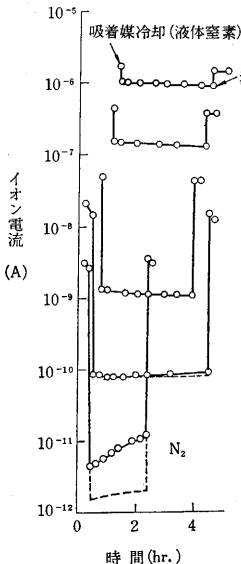


図2 静的方法による吸着量測定中の圧力の変化

電離真空計の校正と使用法は、この測定の精度をきめるので、かなりの注意が払われている。

校正は McLeod 真空計によって、感度の絶対値と、圧力による感度の変化に注目しておこなわれているが、その際の液体窒素で冷却したトラップへの水銀蒸気の流れの影響は、測定精度を窒

素に対して ±10%、アルゴンに対して ±5% に低下させる原因となっている。

電離真空計の気体吸収作用を最少にする目的は、電子電流を 80 μ a におさえて、しかも間欠的に約 30 秒ずつフィラメントを点火するのみで真空度を測定すること、測定前に各電極を十分被測定気体の化学吸着で飽和させておくことによって満足させている。

これらの注意の結果、総合としての測定精度は約 ±10% で、数ヶ月間にわたって再現性のある結果を得ている。図2の点線は残留気体の圧力を補正したものである。

窒素とアルゴンについて得られた吸着等温線は、図3と図4にしめすような形になって、いずれも吸着量と圧力との関係が直線的でないことが明らかである。Hobson-Armstrong は、この結果を Dubinin-Radushkevich によって提出された関係式で整理することを試みた。

Dubinin-Radushkevich の関係式は、 σ を吸着量、 p_0 を測定温度における吸着質の飽和蒸気圧、 R を気体定数、 T を絶対温度とすれば、いろいろな温度と圧力とで測定した吸着量が

$$\ln \sigma = C - B(RT \ln p/p_0)^2$$

という一つの式であらわされるというものである³⁾。ここで C と B は定数であるが、 C は Kaganer によって単分子層を形成するのに必要な吸着量 σ_m と

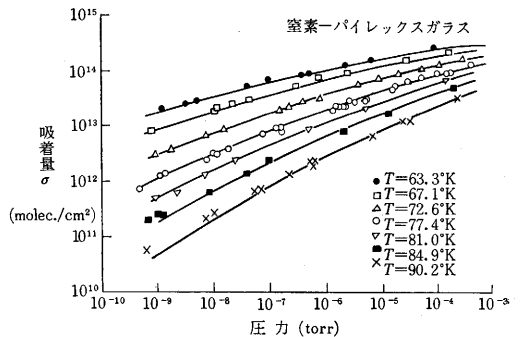


図3 窒素のピアレックスガラス表面への吸着等温線

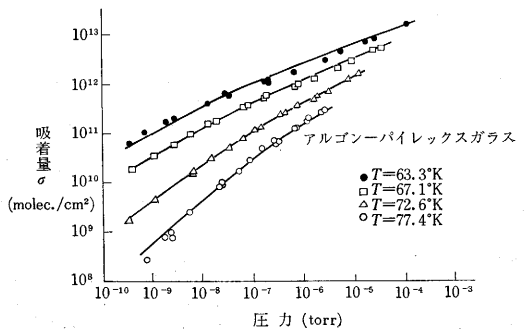


図4 アルゴンのピアレックスガラス表面への吸着等温線

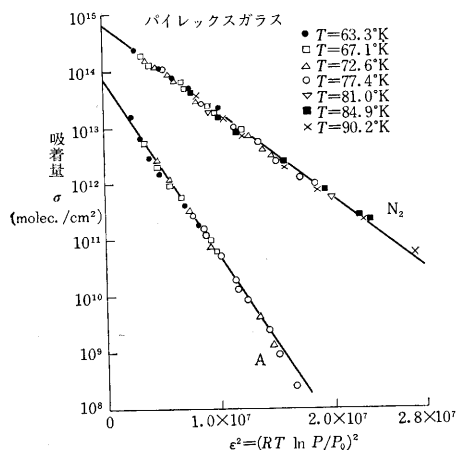


図 5 窒素とアルゴンのパイレックスガラス表面への吸着。Dubinin-Radushkevich の関係式による整理

$$C = \ln \sigma_m$$

の関係にあるといわれている³⁾。

この関係式は、元来、相対圧の高い領域における吸着現象を取り扱うために提出されたものなので、極低圧での吸着がこの式を使って整理できるということは不思議な感じをあたえるが、とにかく結果は図5のようになって非常に良い直線となっている。しかも表2にしめすように、窒素に対しては σ_m として、もっともな値が得られている。

Schram も、Hobson-Armstrong の方法とは多少異なるが、静的方法によってニッケルとパイレックスガラス表面へのクリプトンの吸着を 77.4°K で測定し、いずれの場合にも $10^{-8} \sim 10^{-4}$ torr の範囲で

Dubinin-Radushkevich の関係式が成立することを認めている。

(2) 動的測定法

動的測定法は二種類に大別することができる。その一方は、流量を一定に保って気体を流し込んだ場合に、吸着による圧力の平衡値からのずれから吸着量を求める方法

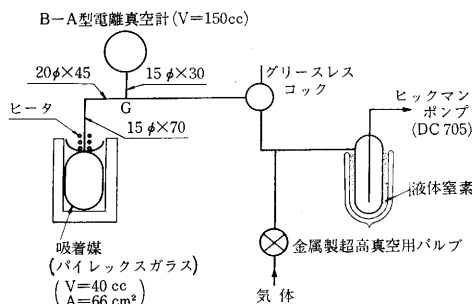


図 6 動的測定法のための装置の一例

で、他方は吸着平衡に達した後、吸着媒の温度を上昇させ、脱離して来た気体の量を測定する方法である。

筆者らは、後者の方法によって 77.4°K における窒素のパイレックスガラス表面への吸着量を測定したが、同時に吸着媒の温度上昇速度を制御して thermal desorption 法¹⁶⁾を適用し、脱離の活性化エネルギーを測定することを試みた。

thermal desorption を利用して、定量的な測定をおこなうために大切なのは、吸着媒表面の温度の均一性と、温度上昇速度と排気系の時定数の関係とを適当に設定す

表 2 Dubinin-Radushkevich 関係式による整理の結果

吸着媒	気体	測定温度 (°K)	$B \times 10^7$ (mole ² cal ⁻²)	$\sigma_m \times 10^{-14}$ (molec. cm ⁻²)	文献	
パイレックスガラス管	N ₂	77.4	3.90	11	3	
パイレックスガラス管	N ₂	77.4	3.86	2.4		
パイレックスガラス筒	N ₂	77.4	3.93	6.5		
パイレックスガラス球 (フラスコ)	N ₂	63.3—90.2	3.61	6.4		
パイレックスガラス球 (フラスコ)	N ₂	77.4	3.56	5.3		
パイレックスガラス管	A	77.4	6.5	45		
パイレックスガラス球 (フラスコ)	A	63.3—90.2	7.20	0.7		
パイレックスガラス管	He	4.2	401	0.305		
パイレックスガラス筒	N ₂	77.4—93.5	3.34	3.8		7
ジルコニウム蒸着膜	A	77, 90	6.7	2, 5		
ジルコニウム蒸着膜	Kr	77, 90	5.4			
ジルコニウム蒸着膜	Xe	77	7.0			
ジルコニウム蒸着膜	Xe	90	5.4			
パイレックスガラス平面	Kr	77, 87	5.6	4.7	5	
パイレックスガラス平面	Xe	77, 87	4.3	4.5		
パイレックスガラス平面	Xe	77	5.2	4.0		
パイレックスガラス平面	Xe	77	4.8	2		
モリブデン蒸着膜 (真空中 2 日放置)	Kr	77, 87	2.2	63		
モリブデン蒸着膜 (真空中 6 日放置)	Kr	77, 87	2.6	50		
モリブデン蒸着膜 (真空中 12 日放置)	Kr	77	3.9	29		
モリブデン蒸着膜 (真空中 1 日放置)	Xe	77, 87	1.7	70		
モリブデン蒸着膜 (真空中 15 日放置)	Xe	77	4.3	44		
モリブデン蒸着膜 (2 日放置, N ₂ 吸着)	Xe	77, 87	2.2	100		
モリブデン蒸着膜 (4 日放置, N ₂ 吸着)	Xe	77	2.6	80		
モリブデン蒸着膜 (18 日放置, N ₂ 吸着)	Xe	77	3.9	18		
パイレックスガラス管	A	83—100	6.6	6.6		17
パイレックスガラス管	Kr	98—130	4.6	7.1		
パイレックスガラス管	Xe	130—158	2.9	1.9		

ることである。

これらを考慮して排気系は図6にしめすような構成にした。この図で吸着媒となるパイレックス製の容器は、容積 40 cc, 幾何学的内表面積 66 cm² で、15φと 20φの導管によってグリースレスコックを通じ排気されている。圧力測定用の Bayard-Alpert 型電離真空計 (容積 150 cc) は、副標準電離真空計*に対して窒素を使用して校正し、感度 12.8±0.3 を得ている。電離真空計の口 (G 点) のところで測定した窒素に対する排気速度は 0.44 l/sec であったから、真空計と吸着媒容器を含む系の時定数は 0.5 sec 以下である。到達真空度は窒素換算値で 5×10⁻¹⁰ torr であった。

吸着媒容器は器壁の温度を可能なかぎり一様に保ちながら、温度を液体窒素温度から一定速度で上昇させなければならない。そのため容器の外側を数層のアルミ箔で巻き、それをアルミ製の肉厚円筒の中に入れ、空間をトリクロロエチレンで満たして熱伝導を良くしている。また容器の首の部分にはヒータを巻き、約 10 W の電力を入れて、冷却時に、この部分の温度があまり低くならないようにしている。

以上の処置によって、寒剤としての液体窒素を取り除き、容器を室温中に放置すると (内部は真空)、その温度は 0.26°K/sec の速度で上昇する。このとき容器の外側の上, 中, 下の三点に押しつけた熱電対 (アルメル・クロメル) のしめす温度差は ±0.5°K 以下であった。熱伝導の式を使って容器の内外壁間の温度差を推定すると、この温度上昇速度に対しては温度差 0.01°K 以下という値が得られている。

吸着測定は、まず金属製超高真空用バルブを調節して真空系内の圧力を所要の値に保ち、つぎに吸着媒容器を液体窒素で冷却し、吸着がある程度進行してから液体窒素をはずして開始した。

図7は一度 10⁻⁶ torr 程度まで窒素を導入してから排気して、4.5×10⁻¹⁰ torr に達したときに得た thermal desorption spectrum であって、窒素と一酸化炭素との存

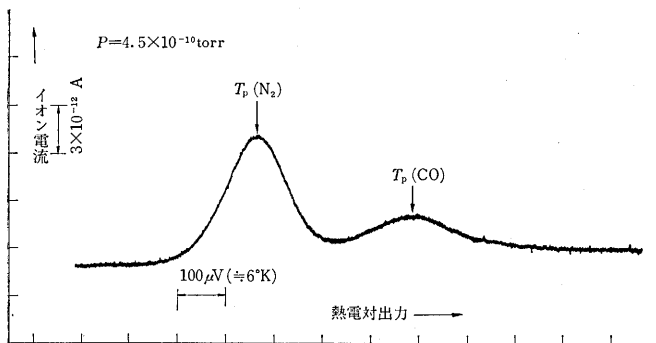


図7 thermal desorption スペクトル

* 電気試験所において、わが国の真空度標準の McLeod 真空計に対し校正した電離真空計。

在をしめしている。

真空計を含めてG点(図6)より吸着媒容器側の容積をV, G点での排気速度をSとすると、排気方程式は

$$V \frac{dp}{dt} = -Sp + \frac{A}{K} N(t)$$

となる。ここでAは吸着媒の真表面積、Kは分子密度をPV値に直すための係数、N(t)は単位表面からの吸着分子の脱離速度である。この式は一度脱離した分子の再吸着を考慮していないが、再吸着速度がSに対して無視できるほど小さいか、または常に一定ならば排気方程式の形は変わらない。

ここで dp/dt ≪ Sp/V の関係が成立するならば、上式の左辺は無視できて

$$Sp = \frac{A}{K} N(t)$$

となり、圧力が吸着分子の脱離速度に比例する。

図6の装置では、この条件がみたされており、また再吸着速度も吸着量と脱離の活性化エネルギーから推定すると、測定に必要な範囲内では一定と考えてよいことがわかった。したがって図7におけるT_pは、脱離速度最大の温度をしめしていると考えてよい。

単位表面積あたりの吸着量σは

$$\sigma = \int N(t) dt = \frac{SK}{A} \int p dt$$

として求めることができる。図8はその具体的方法をし

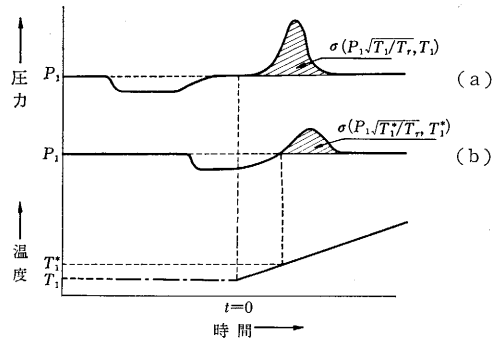


図8 動的測定法の説明図

めしたもので、吸着媒容器の冷却と thermal desorption の過程とに対応する、圧力と温度の曲線を対比してある。曲線 (a) は吸着媒容器を液体窒素で冷却したとき、吸着によって減少した圧力が元にもどってから (吸着量が気相の圧力と平衡に達してから) thermal desorption をおこなわせたもので、得られたσの値は電離真空計のしめす圧力 p₁ に thermal transpiration の補正をした圧力 p₁√T₁/T_r (室温 T_r, 液体窒素温度 T₁) と、温度 T₁ とに対応するものである。

圧力がさらに低くなってくると、吸着量が気相の圧力と平衡に達するのに要する時間が非常

に長くなってくる. このような場合には曲線(b)のように平衡に達するのを待たずに thermal desorption をおこなった. このときの吸着媒表面での吸着質分子の出入を考えると, 気相の気体分子密度 n , その温度での分子の平均速度 \bar{v} , 表面に衝突した分子の吸着する確率 s , 吸着分子の平均吸着時間 τ とすれば,

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\tau} + \frac{1}{4}n\bar{v}s$$

となる. もし $d\sigma/dt \ll \sigma/\tau$ の条件が成り立っていれば, 吸着量はつねに気相の圧力と平衡になっていると考えてよい. 筆者らの測定条件では, この関係が十分成立していると考えられるので, 曲線(b)によって得られる吸着量は, 曲線が p_1 の線を横切る点の温度 T_1^* と, 圧力 $p_1 \sqrt{T_1^*/T}$ に対応する平衡値であるとみなすことができる.

このようにして求めた吸着量と圧力, 温度との関係を Dubinin-Radushkevich の関係式によって整理すると図9のようになり (曲線(a)より得た値は●印, (b)より得

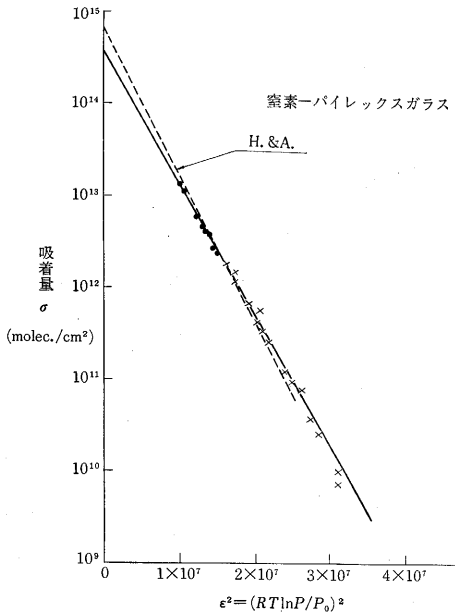


図9 窒素のパイレックスガラス表面への吸着. Dubinin-Radushkevich の関係式による整理

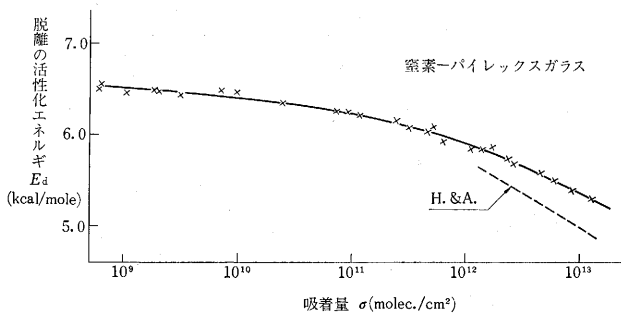


図10 窒素のパイレックスガラス表面からの脱離の活性化エネルギー

た値は×印), 吸着量が 1×10^{10} molec./cm² に達するまで, 直線関係をたもっていることが明らかとなった. 点線は Hobson-Armstrong の結果である.

一方吸着分子の脱離速度が, ν を速度係数, E_d を脱離の活性化エネルギーとして

$$N(t) = -\frac{d\sigma}{dt} = \sigma\nu \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

にしたがうならば, T_p の値から E_d を

$$E_d = RT_p \left(\ln \frac{\nu T_p}{b} + \ln \frac{1}{\ln \frac{\nu T_p}{b}} \right), \quad b = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=T_p}$$

として求めることができる. $\nu = 10^{13}$ sec⁻¹ と仮定して T_p の値より E_d を求めると図10のようになる. 図8の曲線(a)からの結果と(b)からの結果は, 吸着量 1×10^{12} molec./cm² の付近で一部重ってなめらかにつながっている. 点線はHobson-Armstrongが吸着等温線にClapeyron-Clausiusの式を適用して得た等量吸着熱の値である.

このように窒素のパイレックスガラス表面への吸着の結果は, 動的測定によるものと静的測定によるものとがよく一致している.

Endow-Pasternakの方法は, 吸着媒の温度上昇速度を制御しない方法(flash法)であって, 77°Kと87°Kにおけるクリプトンとキセノンのパイレックスガラス表面とモリブデン蒸着膜への吸着を測定している. その結果は表2に示すが, Dubinin-Radushkevichの関係式の成立をみとめている.

Hansenはジルコニウム蒸着膜へのアルゴン, クリプトン, キセノンの吸着を77.3°Kと90°Kで測定し, 10^{-10} ~ 10^{-3} torrの範囲の低圧側で吸着等温線は Freundlich 吸着等温式にしたがうとしている. しかし圧力と吸着量の測定結果は厳密には Freundlich 式にしたがっていないように見える. その結果を Endow-Pasternak が Dubinin-Radushkevich の関係式に引き直した結果を表2に示した.

Baker-Foxの測定は, キセノンとクリプトンのニッケル蒸着膜とパイレックスガラス表面への吸着に関するもので, 温度範囲は77.6°Kから90.3°Kと広く, 圧力範囲は 10^{-9} torr から 10^{-4} torr にわたっている. しかし焦点が比較的圧力の高い領域にしぼられていて, 超高真空領域での結果は重視されていない. ただ Freundlich 式にしたがうことを認めているのみである.

Haul-Gottwaldは¹⁷⁾ 超高真空においてではないが, 管の内壁を吸着媒とし, そこを流れる流れの非定常状態の測定から吸着等温線を求めている. 吸着媒はパイレックスガラス表面, 吸着質はアルゴン, クリプトン, キセノンで, 温度範囲はおおの83.3°~100°K, 97.9°~129.7°K, 130.4°~157.9°Kである

が、圧力は $10^{-4} \sim 10^{-2}$ torr とかなり高いところである(温度が高いから相対圧としては相当低い)。このような範囲においても Dubinin-Radushkevich の関係式が成立する。

4. 今後の問題

第1節でのべたように、極低圧における物理吸着の研究は、まだ実験結果の蓄積をおこなっている段階と考えた方がよいようである。

実験方法にも真空計の選定法、電離真空計の使用法をはじめとして、真空技術的に未解決の問題が残っている。また圧力範囲が低くなればなるほど、真空計をはじめ、真空系内での吸着現象の測定結果におよぼす影響が大きくなるので、それに対する対策を立てなければ測定精度の向上は望めない。

圧力に対する thermal transpiration の補正も、やっかいな問題の一つである。Edmons-Hobson¹⁸⁾によれば分子条件のなりたつ範囲の圧力においても、管の場合には気体分子運動論的に導き出された補正法だけでは現実と合わないという実験結果が提出されているので、その補正法の確立も将来に残された問題である。

極低圧における吸着量が Henry の法則にしたがわず Dubinin-Radushkevich の関係式にしたがう理由も不明である。これは表面不均一性の影響のあらわれであると解釈することもできるが、Endow-Pasternak⁵⁾は、キセノンの吸着における B の値が、長時間真空中で放置して安定になったモリブデン蒸着膜とパイレックスガラスとジルコニウム蒸着膜とに対してあまり違わぬこと、およびアルゴンについても B の値がパイレックスガラス、ジルコニウム蒸着膜、マイカ、黒鉛、ダイヤモンドについて変わらないという資料³⁾があることから、表面不均一性による説明を疑問視している。

吸着媒の温度測定も多くの問題を含んでいる。測定結果から物理的意味を引き出そうとすると、吸着媒として単結晶のように表面状態のなるべく良くわかった物質を使いたくなる。しかし極低圧においては、試料の一面が寒剤または冷却された面に十分よく接触していないと温度

の降下が極端にゆっくりとなるので、単結晶を空間につるした状態で吸着量を測定することは相当困難である。

このように将来に残された問題はたくさんあるが、とにかく超高真空での物理吸着において、Henry の法則が成立しないというのは大きな発見であったし、測定法の改良によって 10^8 molec./cm² 以下の吸着量にいたるまでの測定が、精度良くおこなわれるのも、それほどさきのことではないと期待している。

おわりに、筆者らのおこなった測定に際してご援助いただいた、富永教授をはじめ、日本真空技術株式会社林主税博士、電気試験所中山勝矢氏に感謝する。

(1967年2月4日受理)

文 献

- 1) 辻 泰: 生産研究 14 (1962) 368.
- 2) N. Hansen: Vakuu-Technik 11 (1962) 70.
- 3) J. P. Hobson and R. A. Armstrong: J. phys. Chem. 67 (1963) 2000.
- 4) B. G. Baker and P. G. Fox: Trans. Farad. Soc. 61 (1965) 2001.
- 5) N. Endow and R. A. Pasternak: J. Vac. Sci. Tech. 3 (1966) 196.
- 6) A. Schram: 私信
- 7) 辻 泰, 斎藤恒成: 生産研究 19 (1967) 51.
- 8) 石井 博, 中山勝矢: 真空度測定, (日刊工業新聞社, 1964).
- 9) L. A. Wooten and J. R. C. Brown: J. Amer. Chem. Soc. 65 (1943) 113.
- 10) 文献 (8) p. 67.
- 11) 林主税, 小宮宗治: 超高真空, (日刊工業新聞社, 1964) p. 20.
- 12) 文献 (11) p. 42.
- 13) T. W. Hickmott: J. appl. Phys. 31 (1960) 128. G. E. Moore and F. C. Unterwald: J. chem. Phys. 40 (1964) 2626. L. A. Petermann and F. A. Baker: Brit. J. appl. Phys. 16 (1965) 487.
- 14) R. E. Schlier: J. appl. Phys. 29 (1958) 1162.
- 15) P. A. Redhead: Trans. Farad. Soc. 57 (1961) 641.
- 16) P. A. Redhead: Vacuum 12 (1962) 203.
- 17) R. Haul and B. A. Gottwald: Surface Science 4 (1966) 334.
- 18) T. Edmonds and J. P. Hobson: J. Vac. Sci. Tech. 2 (1965) 182.

正 誤 表 (3月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
17			写真 8	(b) ヨコ方向格子によるモワレ縞	(b) ヨコ方向格子によるモワレ縞
24	左	29	式 (2)	$\omega_y = \sqrt{\frac{1}{\frac{a^2 l}{EI} + \frac{a^3}{3EI}}} \frac{a^3}{W_1/g}$	$\omega_y = \sqrt{\frac{1}{\frac{a^2 l}{EI} + \frac{a^3}{3EI}}} \frac{a^3}{W_1/g}$
"	左	35	式 (3)	$\omega_x = \sqrt{\frac{3EI/l^3}{(W+W_1)/g + 33wl/140g}}$	$\omega_x \sqrt{\frac{33EI/l^3}{W+W_1/g + 33wl/140g}}$
"	右	13	式 (5)	$\omega_x = \sqrt{\frac{24EI'/l^3}{(W+W_1)/g + 13wl/35g}}$	$\omega_x \sqrt{\frac{24EI'/l^3}{(W+W_1)/g + 13wl/35g}}$
25	右	下14		一端	一部
27	左	6	式 (1)	$\left\{ \left(\frac{P}{Pa} \right)^{2/n} - \left(\frac{P}{Pa} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\}^{1/2}$	$\left\{ \left(\frac{Pa}{P} \right)^{2/n} - \left(\frac{Pa}{P} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\}^{1/2}$
31			英文題名	Continuous	Continuous!
"	右		図 3	SBC の極性を逆にする	
34	右	1	参考文献1)	Eng. Chem.	End. chem.