

## 1 目的

今日の研究開発において真空技術はもはや必要不可欠である。当実験では真空に関する物理学、並びに真空を実現するための技術、装置の取り扱いについて理解する。また真空技術の基礎概念並びに応用としてコンダクタンスの測定、吸着の測定、仕事関数の測定を行う。

## 2 原理

### 2.1 気体分子運動論

#### 2.1.1 Maxwell-Boltzmann 分布

速度分布関数を  $F(v_x, v_y, v_z)$  とする。空間が等方的であり 3 成分が独立であるならば、各成分ごとの分布関数が  $f(v)$  とすると

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \quad (2.1)$$

となるべきである。また空間の等方性から速度の反転に関して速度分布は等しいはずなので

$$F(v_x, v_y, v_z) = F(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \quad (2.2)$$

ここで分子の速度が  $x$  成分のみを持つ、すなわち  $v_y = v_z = 0$  ならば

$$\begin{aligned} F(v_x, 0, 0) &= F(v_x^2) = f(v_x)f(0)f(0) =: a^2 f(v_x) \\ \therefore f(v_x) &= \frac{1}{a^2} F(v_x^2) \end{aligned} \quad (2.3)$$

よって (2.2) と (2.3) から

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{a^6} F(v_x^2)F(v_y^2)F(v_z^2) \quad (2.4)$$

となる。両辺を  $v_x^2$  で偏微分すると

$$\frac{\partial F}{\partial v_x^2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{a^6} \frac{\partial F}{\partial v_x^2}(v_x^2) \cdot F(v_y^2)F(v_z^2) \quad (2.5)$$

ここで  $v_x = v_y = 0$  とすると

$$F'(v_z^2) = \frac{1}{a^6} F'(0)F(0)F(v_z^2) \quad (2.6)$$

また (2.2) と (2.3) から

$$F(0) = a^3 \quad (2.7)$$

なので

$$F'(v_z^2) = \frac{F'(0)}{a^3} F(v_z^2) =: -\alpha F(v_z^2) \quad (2.8)$$

これは  $v_z^2$  に関する微分方程式なので

$$F(v_z^2) = Ce^{-\alpha v_z^2} \quad (2.9)$$

これと (2.2), (2.3) から

$$F(v^2) = \frac{C}{a^6} e^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} =: Ae^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \quad (2.10)$$

ここで確立の規格化条件から全速度領域で積分すると

$$A \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} = 1 \quad (2.11)$$

$$(2.12)$$

ガウス積分を用いれば

$$A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \quad (2.13)$$

また全エネルギー  $E$  は全粒子数  $N$  を用いて

$$\begin{aligned} E &= \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{mv^2}{2} NF(v_x, v_y, v_z) \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{Nm}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z v^2 e^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

球座標に変換すると

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{Nm}{2} \iint_{\Omega} d\Omega \int_0^{\infty} dr r^4 e^{-\alpha r^2} \\ &= \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi^3}} \frac{Nm}{2} 4\pi \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} \\ &= \frac{3mN}{4\alpha} \end{aligned} \quad (2.15)$$

これをエネルギー等分配則と比較すると

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} N k_B T &= \frac{3mN}{4\alpha} \\ \alpha &= \frac{m}{2k_B T} \end{aligned} \quad (2.16)$$

以上から (2.13), (2.16) を (2.10) に代入すれば

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (2.17)$$

となり, これが Maxwell-Boltzmann 分布である.[11]

### 2.1.2 圧力

圧力は単位面積あたりに気体分子が壁面に加える力, すなわち単位面積, 単位時間あたりに気体分子が壁面に与える力積である. 壁面と気体分子の間の衝突が完全弾性衝突であるならば, 壁面が固定されていることから  $x$  方向に壁面と衝突する気体分子が壁面に与える力積は

$$I = 2mv_x \quad (2.18)$$

である. ここで図 1 のように面積素  $dA$  を考えると, 次の時間  $dt$  の間に衝突する気体分子は図 1 の円筒に含まれる. 速度が  $\vec{v}$  から  $\vec{v} + d^3\vec{v}$  の範囲にある気体分子が壁面に与える力積  $dI(\vec{v} \sim \vec{v} + d^3\vec{v})$  を考える. この円筒内に含まれる気体分子の数  $dN$  は, 単位体積あたりの気体分子の数密度を  $n$  とすれば

$$dN = (dA \cdot v_x dt) \cdot (nF(v)d^3\vec{v}) \quad (2.19)$$

なので

$$dI = 2mv_x (dA \cdot v_x dt) \cdot (nF(v)d^3\vec{v}) \quad (2.20)$$

これを  $\vec{v}$  の空間で積分する. ただし  $x$  の正方向から衝突する気体分子の寄与を考えるので  $x \geq 0$  である

$$\begin{aligned} I &= dA dt \cdot 4 \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_0^{\infty} dx \frac{mv_x^2}{2} nF(v) \\ &= dA dt \cdot 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{mv_x^2}{2} nF(v) \end{aligned} \quad (2.21)$$

ここで被積分関数が偶関数であることを用いた. ここで積分項は 1 次元の気体分子のエネルギーであるので, エネルギー等分配則を用いれば

$$I = dA dt \cdot 2 \frac{nk_B T}{2} = nk_B T dA dt \quad (2.22)$$

ここで圧力  $p$  は単位面積, 単位時間あたりに与えられる力積であったので

$$p = \frac{I}{dA dt} = nk_B T \quad (2.23)$$

となり, 理想気体の状態方程式を得る. これによって圧力と気体分子の数密度や温度を関係付けることができた.

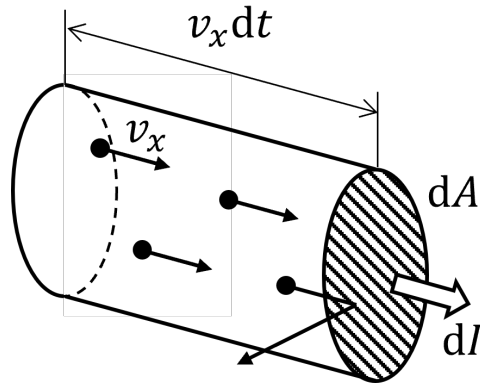


図1 壁面に対する気体分子の衝突

### 2.1.3 平均自由行程

平均自由行程  $\lambda$  は気体分子が他の粒子に衝突せずに直進できる距離の平均である。まず簡単のために注目する粒子以外の粒子は静止していると考え、分子が直径  $d$  の剛体球と考えると、時間  $dt$  中に衝突しうる粒子は図2に示した半径  $d$ 、長さ  $v dt$  の円筒空間に含まれる粒子である。したがって  $dt$  中に衝突する回数  $df$  は気体分子の数密度  $n$  を用いて

$$df = n\pi d^2 v dt \quad (2.24)$$

したがって平均自由行程は

$$\lambda = \frac{v dt}{df} = \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (2.25)$$

となる。ここで先程まで静止していると考えた他の粒子が図3のようにすべて平均速度  $v$  で、ランダムな方向に動いていると考える。このとき分子同士は平均すると  $90^\circ$  で衝突するので相対速度の平均は

$$\bar{v} = \sqrt{2}v \quad (2.26)$$

となる。[9] したがって平均自由行程は以下で与えられる。

$$\lambda = \frac{v dt}{n\pi d^2 \sqrt{2}v dt} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (2.27)$$

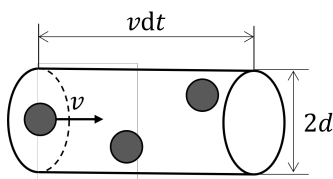


図2 注目する粒子が  $dt$  中に衝突しうる粒子

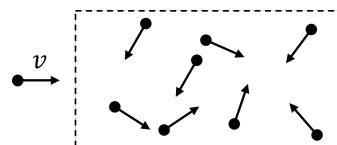


図3 自由に動く粒子

#### 2.1.4 分子流と粘性流

チャンバーや配管など取り扱う系の特徴的な大きさを  $D$  とすると  $\lambda \ll D$  での気体の振る舞いは粘性流,  $\lambda \gg D$  での気体の振る舞いは分子流と呼ばれる. 粘性流においては平均自由行程が系の大きさに比べて十分小さいことから, 気体分子の運動は分子同士の衝突に支配され, 分子は流体的な挙動を取ることがわかる. 一方で分子流においては平均自由行程は系の大きさに比べて十分に大きいため, 気体分子同士の衝突は非常に稀な事象であり, 気体分子の挙動は質点の挙動として取り扱われることになる. すなわち同じ系であっても平均自由行程が異なる (すなわち圧力が異なる) 場合は気体の挙動を記述する方程式が異なる. また分子流の条件が  $\lambda \gg D$  であり  $\lambda \propto 1/n \propto 1/p$  であることから同じ気体でもチャンバーなどが大型化すれば分子流を実現するために必要な圧力はより低くなると考えられる.

### 2.1.5 排気速度とコンダクタンス

排気速度  $S$  は単位時間あたりにある平面を横切る気体の体積として定義される。ここで単位時間、単位面積あたりに壁面に衝突する気体の数を  $\Gamma$  とする。衝突する平面を  $x$  軸に垂直な平面とし  $+x$  方向からの衝突を考えると  $\Gamma$  は (2.19) を  $dA dt$  で割り  $x \geq 0$  の空間で積分すれば良いので

$$\begin{aligned}\Gamma &= \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_x \frac{dN}{dA dt} \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} n \int_0^{\infty} dv_x v_x e^{-\alpha v_x^2} \\ &= \frac{n}{2\sqrt{\alpha\pi}} \\ &= n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}\end{aligned}\tag{2.28}$$

ここで分子の平均速度が  $\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi m}$  であるので

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}\tag{2.29}$$

となる。これを  $n$  で割った  $\Gamma_V = \bar{v}/4$  は単位時間、単位面積あたりに壁面に衝突する気体の体積である。したがって排気速度  $S$  は導管の断面積  $A$  を用いて

$$S = \frac{1}{4} \bar{v} A\tag{2.30}$$

である。特に  $T = 293 \text{ K}$  の空気においては

$$S = 11.6 \times A \text{ L s}^{-1}\tag{2.31}$$

となる。排気速度  $S$  を用いて圧力  $p$  における流速  $Q$  は

$$Q = S p\tag{2.32}$$

と表される。また導管中の流量は、導管の出口と入口の圧力差  $\Delta p$  を用いて

$$Q = C \Delta p\tag{2.33}$$

となる。ここで定数  $C$  は平均圧力  $\bar{p}$  及び導管の形状に依存する定数であり、コンダクタンスと呼ばれる。コンダクタンスは流路の流れやすさを表す指標である。流路におけるコンダクタンスは電気回路における電流の流れやすさの指標であるコンダクタンス (すなわち電気抵抗の逆数) と類推して考えることができる。すなわちコンダクタンスを直列に接続したときの合成コンダクタンスは

$$\frac{1}{C} = \sum_i \frac{1}{C_i}\tag{2.34}$$

並列に接続した場合は

$$C = \sum_i C_i \quad (2.35)$$

と表され, これは電気回路におけるコンダクタンスと同様である. また排気速度はコンダクタンスと同じ次元を持ち, 上の関係を用いて合成できる. 特に十分長い長さ  $L$ , 半径  $a$  の円形断面の導管のコンダクタンスは以下で与えられる. したがって粘性流と分子流では導管の半径に対するコンダクタンスの依存性が変化する.

$$\begin{aligned} C &= \frac{\pi}{8\eta L} a^4 \bar{p} \quad (\text{粘性流}) \\ C &= \frac{2\pi a^3 \bar{v}}{3L} \quad (\text{分子流}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

### 2.1.6 圧力の時間変化

コンダクタンス  $C$  の導管を通して排気速度  $S_0$  のポンプで排気する場合, 排気速度  $S$  は 2.34 を用いて

$$\begin{aligned} \frac{1}{S} &= \frac{1}{S_0} + \frac{1}{C} \\ \therefore S &= \frac{S_0 C}{S_0 + C} \end{aligned} \quad (2.37)$$

となる. したがって  $C$  が小さいと  $S_0$  によらず  $S$  は小さくなることがわかる. 実際の流路における漏れや脱離ガスなど容器に流れ込む気体の流量を  $Q_L$ , ポンプの到達圧力  $p_\infty$  とすると圧力  $p$  に関して以下が成り立つ.

$$V \frac{dp}{dt} = -S(p - p_\infty) + Q_L \quad (2.38)$$

これは  $p$  に関する非同次微分方程式であり  $Q_L$  が一定ならば  $p$  の初期値  $p_0$  を用いて

$$p = p_\infty + \frac{Q_L}{S} + \left( p_0 - p_\infty - \frac{Q_L}{S} \right) e^{-St/V} \quad (2.39)$$

となる. したがって圧力の時間変化の時定数を測定すればコンダクタンスを測定できる.

## 2.2 熱電子放出

熱電子放出とは加熱された物質が電子を放出する現象であり, ブラウン管や加速器などで電子ビーム源として用いられる.

### 2.2.1 Richardson-Dushman の式

Fermi エネルギーを  $E_f$ , 仕事関数を  $\phi_0$  とすると電子が熱電子放出を起こす条件は

$$\frac{p_x^2}{2m} \geq E_f + \phi_0 \quad (2.40)$$

ただし等号が成立するときの運動量を  $p_{x0}$  とする. ここで図 4 のように金属表面を  $x$  軸と垂直にとると単位時間, 単位面積あたりに金属表面に到達する運動量  $\vec{p}$  から  $\vec{p} + d^3\vec{p}$  の電子の個数は運動量  $\vec{p}$  の電子数密度を  $n(\vec{p})$  とすれば

$$v_x n(\vec{p}) d^3\vec{p} \quad (2.41)$$

であるので熱電子の電流密度  $I_S$  は

$$I_S = e \iiint v_x n(\vec{p}) d^3\vec{p} = \int_{p_{x0}}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z v_x n(\vec{p}) \quad (2.42)$$

ここで電子の準位は Fermi 分布  $f(E)$  に従うので, 不確定性原理とスピン自由度を考慮すれば

$$n(\vec{p}) = \frac{2}{h^3} f(E) \quad (2.43)$$

さらに  $v_x = p_x/m$  より (2.42) は

$$I_S = \frac{2e}{mh^3} \int_{p_{x0}}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{p_x}{1 + \exp\left(\beta\left(\frac{p^2}{2m} - E_f\right)\right)} \quad (2.44)$$

ここで熱電子放出が起きる状況では  $\beta(p^2/2m - E_f) \gg 1$  とできるので

$$\begin{aligned} I_S &\simeq \frac{2e}{mh^3} \int_{p_{x0}}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z p_x \exp\left(-\beta\left(\frac{p^2}{2m} - E_f\right)\right) \\ &= \int_{p_{x0}}^{\infty} p_x \exp\left(-\beta\left(\frac{p_x^2}{2m} - E_f\right)\right) dp_x \iint \exp\left(-\beta\frac{p_y^2 + p_z^2}{2m}\right) dp_y dp_z \end{aligned} \quad (2.45)$$

ここで  $\beta/2m = \alpha$  と置くと

$$\begin{aligned} I_S &= \frac{\pi}{\alpha} \int_{p_{x0}}^{\infty} p_x \exp(-\alpha p_x^2 + \beta E_f) dp_x \\ &= -\frac{\pi}{\alpha} \frac{1}{2\alpha} [\exp(-\alpha p_x^2 + \beta E_f)]_{p_{x0}}^{\infty} \\ &= \frac{\pi}{2\alpha^2} \exp(-\alpha p_{x0}^2 + \beta E_f) \end{aligned} \quad (2.46)$$

最後に (2.40) を用いれば

$$\begin{aligned} I_S &= \frac{\pi}{2} (2mk_B T)^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{k_B T}\right) \\ &= AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.47)$$

となる. これは Richardson-Dushman の式として知られる.



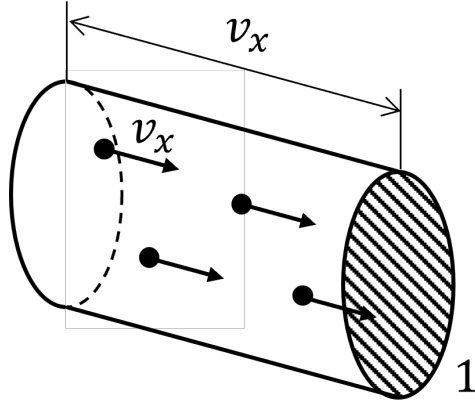


図 4 金属表面に到達する電子

### 2.2.2 温度制限領域

前節で Richardson-Dushman の式を導出したが実際のセットアップにおいてはアノードには電圧がかけられており, これを考慮する必要がある. この効果を Schottky 効果と呼ぶ. 図 5 のように  $x$  の原点にアノードを  $x = d$  にフィラメントを配置し, アノードに引き込み電圧  $V_A$  をかける. このとき引き出し電圧に依るポテンシャルは  $d$  が十分小さいならば

$$W_A = -e \frac{V_A}{d} x \quad (2.48)$$

またアノードは導体なので鏡像ポテンシャルが生じ, その大きさは

$$W_F = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (2.49)$$

よって位置  $x$  における陽極の存在に依るポテンシャルは

$$e\phi(x) = -eEx - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (2.50)$$

である. これは  $\partial\phi(x)/\partial x = 0$  なる点  $x_m$  で最大になる. ここで

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0 E}} \quad (2.51)$$

より電磁ポテンシャルは以下が最大になる.

$$e\phi(x_m) = -\sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.52)$$

これが真空準位の低下分であるので Schottky 効果を考慮した熱電子電流は以下ようになる。

$$\begin{aligned}
 I_P &= AT^2 \exp \left( -\beta \left( \phi_0 - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \right) \right) \\
 &= I_S \exp \left( \beta \sqrt{\frac{e^3 V_A}{4\pi\epsilon_0 d}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

したがって横軸を  $\sqrt{V_A}$ , 縦軸を  $\log I_P$  としてプロットすると平坦なグラフが現れ, その  $y$  切片が  $I_S$  となる. このグラフを Schottky プロットと呼ぶ.

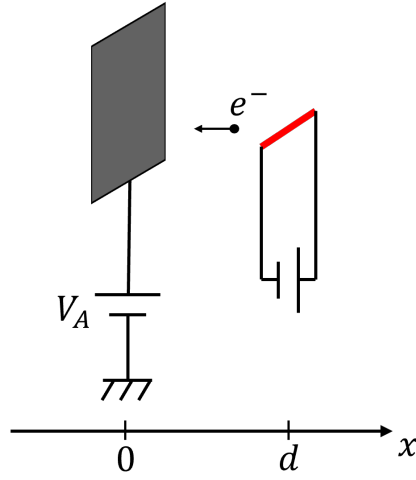


図5 フィラメントとアノードの配置

### 3 実験方法

#### 3.1 実験装置

##### 3.1.1 真空装置の構成

図6に真空装置の構成図を示す。RPは油回転ポンプ DPは油拡散ポンプである。また  $V_n$  はバルブである。コンダクタンス管はフレキシブルパイプで接続され, 交換が可能である。真空チャンバーは内径 216.3 mm, 高さ 250 mm の円筒容器である。またコンダクタンス管は内径 10 mm のものと 15 mm のものがあり, 共に長さは 200 mm である。フランジは旧 JIS 規格の VF/VG フランジであり O リングと共に用いることで 10  $\mu$ Pa 程度の高真空を実現できる。[6] 油回転ポンプは大気圧から 1 Pa 程度まで減圧することができる。一方で油拡散ポンプは低圧 (6 Pa 程度) から高真空まで減圧することができる。ただし停止中にチャンバー側が真空になっていると油が逆流するため, 吸気側をリークする必要がある。油拡散ポンプを使用する際は  $V_2$  を開き, 排気された気体を油回転ポンプで更に排気する必要がある。また電離真空計は 0.6 Pa 以上で使用することはできない。

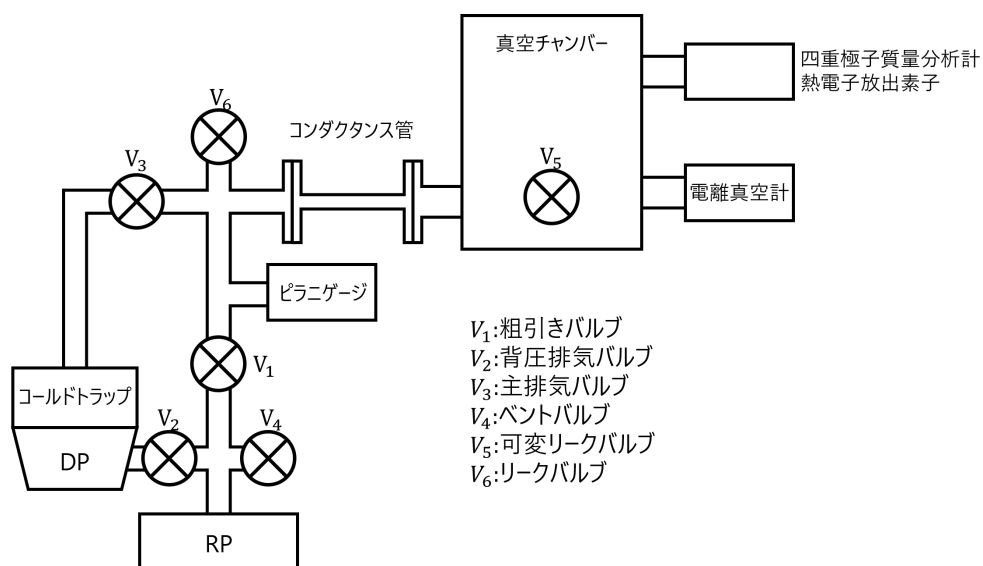


図 6 真空装置の構成

### 3.1.2 熱電子電流測定装置の構成

図 7 に熱電子放出の実験系の構成を示す。フィラメントは  $T_a$  であり、電流  $I_f$  を流すとジュール熱により発熱する。アノードには引き込み電圧  $V_A$  が掛けられている。熱電子がアノードに到達すると電流計が熱電子電流を検出する。

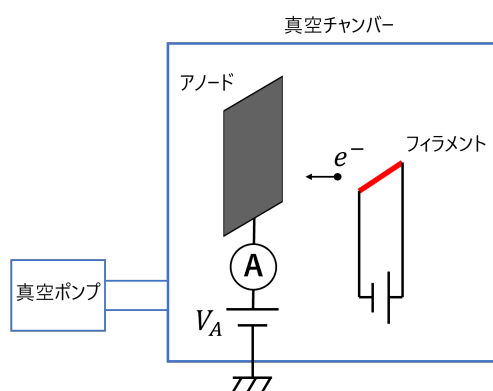


図 7 熱電子電流測定装置の構成

## 3.2 実験手順

### 3.2.1 排気手順

図 8 に粗引き手順、図 9 に油回転ポンプの起動手順、図 10 に真空引きの手順のフローチャートを示す。油回転ポンプによる粗引きの後油拡散ポンプを起動、高真空までの真空引きを行っている。これにより油拡散ポンプへ大気圧を流入させることなく高真空を実現できる。

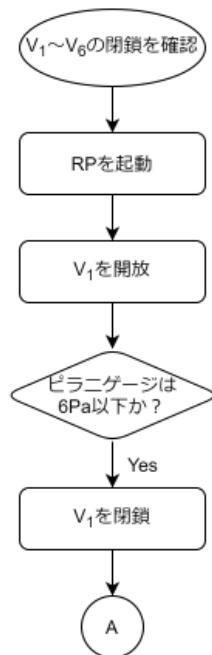


図 8 粗引き手順



図 9 油回転ポンプの起動手順

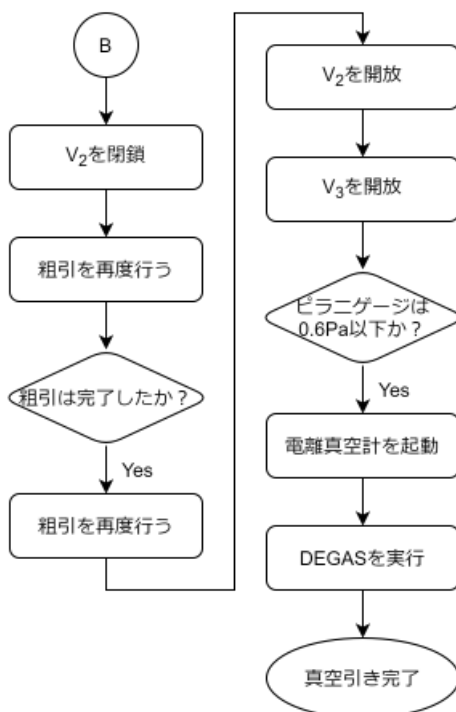


図 10 真空引き手順

### 3.2.2 真空装置のシャットダウン手順

図 11 に真空装置のシャットダウン手順を示す。シャットダウンの順番は真空引きの際の逆順である。

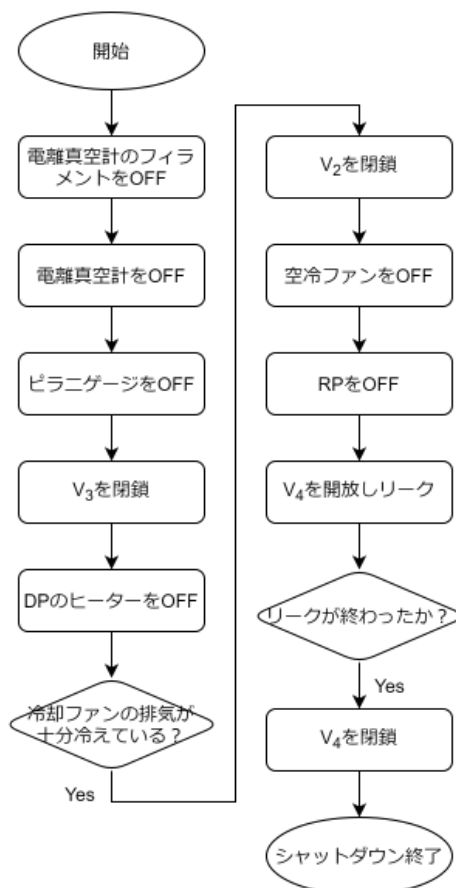


図 11 シャットダウン手順

### 3.2.3 コンダクタンスの測定

コンダクタンス管がない場合と 2 種のコンダクタンス管それぞれについて図 12 の手順で圧力の時間変化を各 5 回ずつ測定した。(2.39) によれば圧力の時間変化は指数関数的であり、その時定数は排気速度に依存した。したがって得られた圧力の時間変化を指数関数で fitting し、その時定数を測定することで排気速度を得ることができる。コンダクタンス管を取り付けた場合、合成コンダクタンスは (2.37) で表されるので、コンダクタンス管がない場合の排気速度からコンダクタンス管のコンダクタンスを求める。以上からコンダクタンスの半径依存性を求め、チャンバーの気体が粘性流か分子流かを判定する。

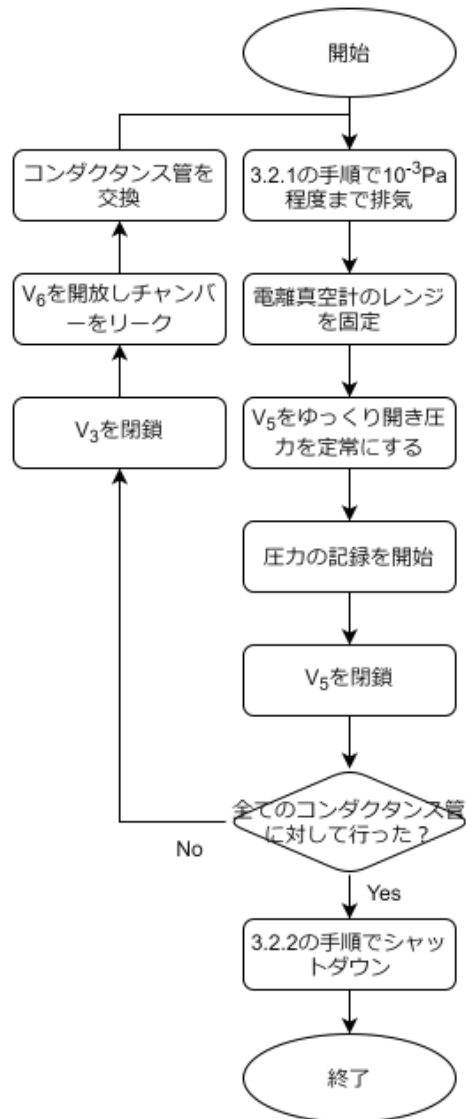


図 12 コンダクタンスの測定

### 3.2.4 熱電子電流の測定

図 13 の手順で熱電子電流  $I_P$  を測定した. また有限要素法解析によりフィラメント電流  $I_f$  とフィラメント温度の関係を計算した. これにより Schottky プロットを作成し, 外挿により  $I_S$  を求めた. (2.47) から  $\log(I_S/T^2) = a - \phi_0/k_B T$  なので縦軸を  $\log(I_S T^2)$ , 横軸を  $1/T$  とすればその傾きが  $-\phi_0/k_B$  となり, 仕事関数を求められる.

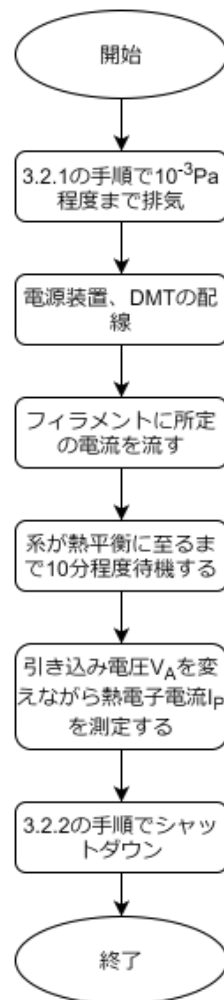


図 13 熱電子電流の測定

### 3.2.5 質量分析

図 14 の手順で質量スペクトル及び吸着, 脱離時の圧力変化を測定した. 質量スペクトルから残留気体の組成を同定した.

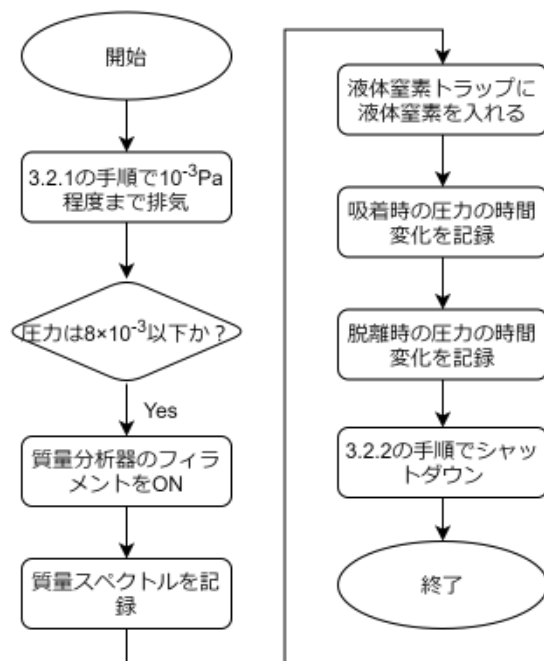


図 14 熱電子電流の測定



## 4 結果

### 4.1 コンダクタンスの測定

図 15 から図 17 にコンダクタンス管なし, コンダクタンス管あり (細, 太) の場合の圧力の時間変化を示す. Fitting 曲線はソースコードのスク립トで生成した. Fit 範囲は指数関数の時定数の標準偏差が最小となるように決定されている. 以上からそれぞれの場合の排気速度とコンダクタンスは表 1 のように算出された.

表 1 排気速度とコンダクタンス

	排気速度 / $\text{L s}^{-1}$	コンダクタンス / $\text{L s}^{-1}$
コンダクタンス管なし	$(2.308 \pm 0.005) \times 10^0$	
コンダクタンス管 ( $\phi = 10 \text{ mm}$ )	$(3.721 \pm 0.000) \times 10^{-1}$	$(4.437 \pm 0.014) \times 10^{-1}$
コンダクタンス管 ( $\phi = 15 \text{ mm}$ )	$(9.601 \pm 0.002) \times 10^{-1}$	$(1.644 \pm 0.007) \times 10^0$

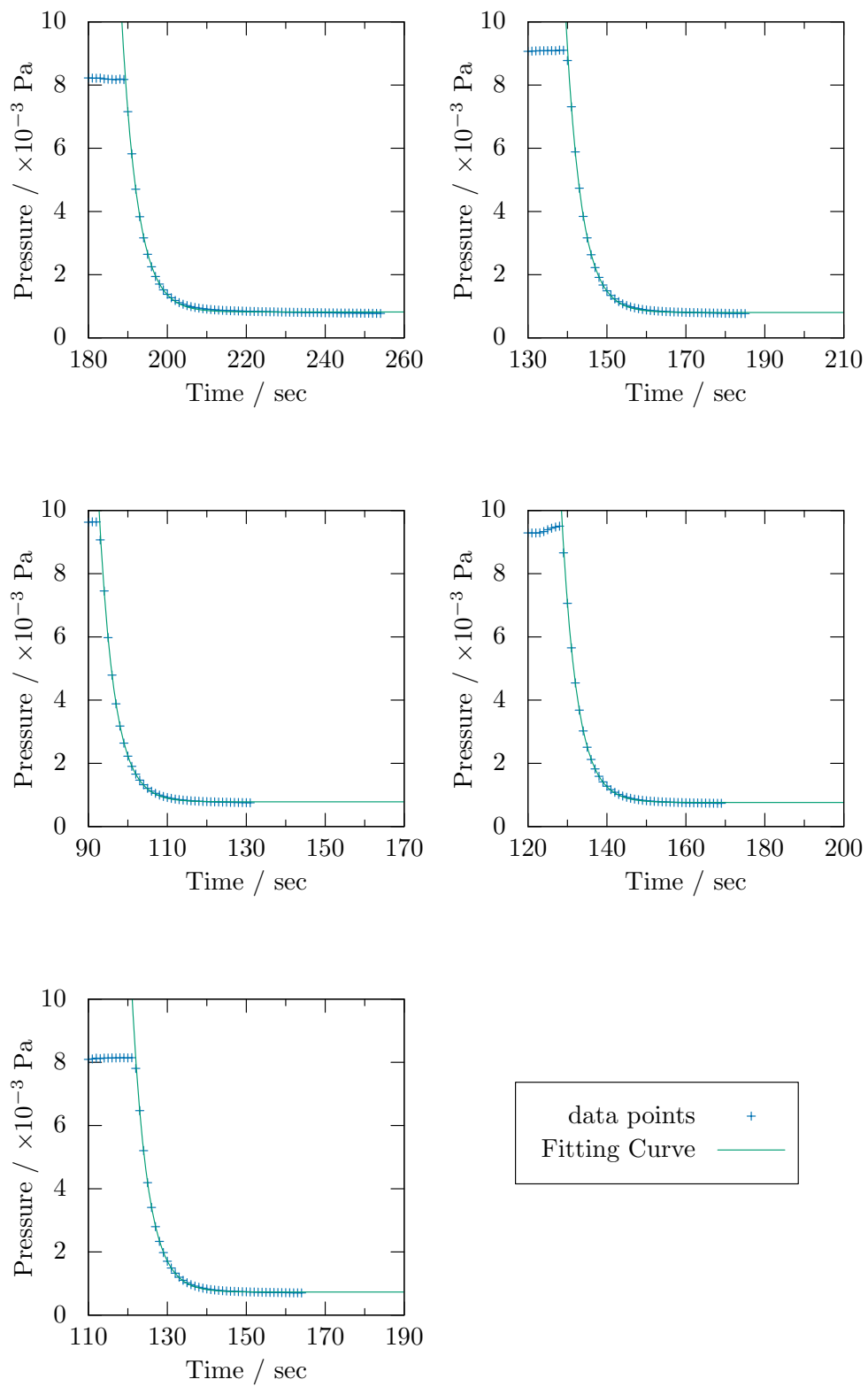


図 15 コンダクタンス管なし

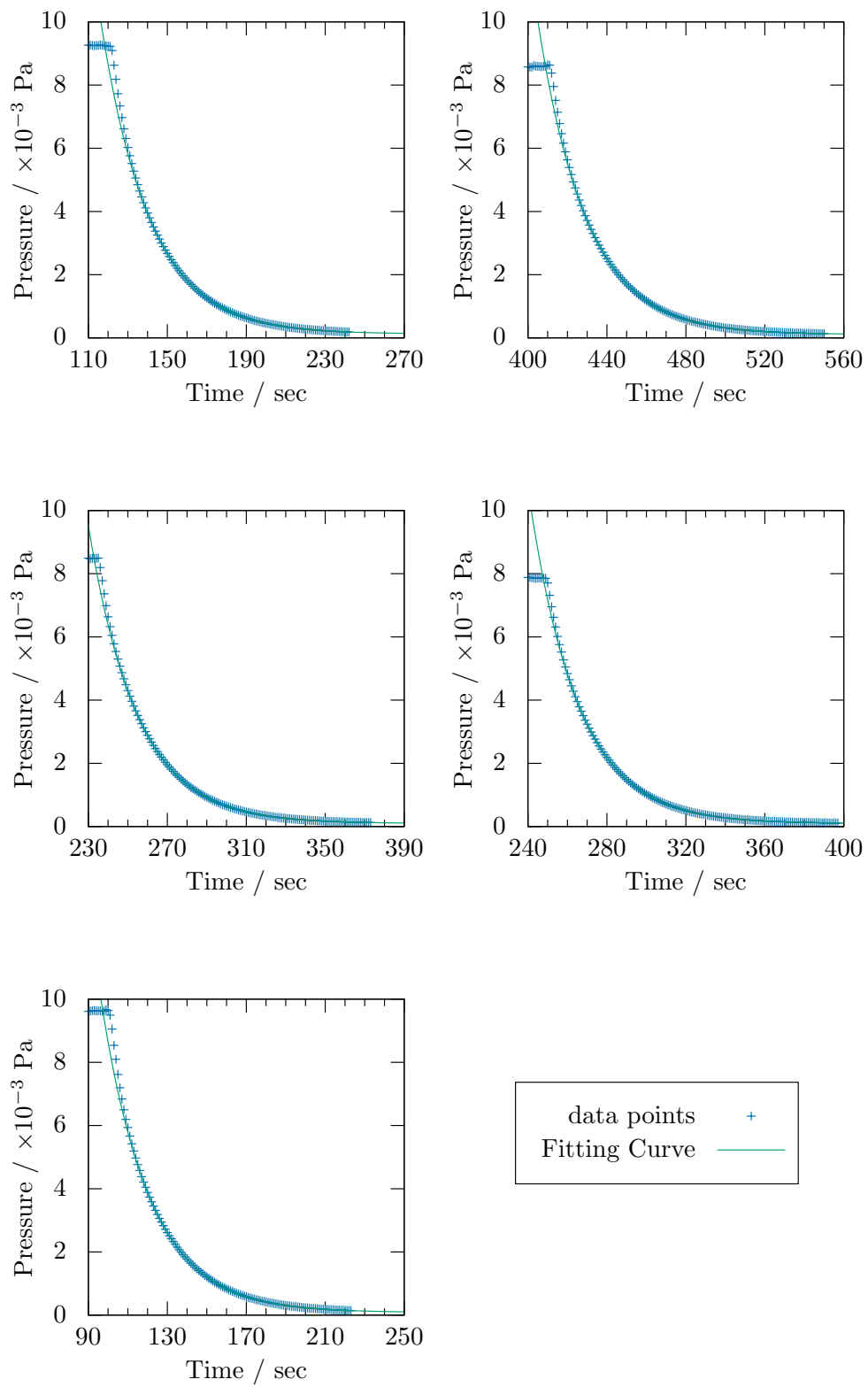


図 16 コンダクタンス管 ( $\phi = 10$  mm)

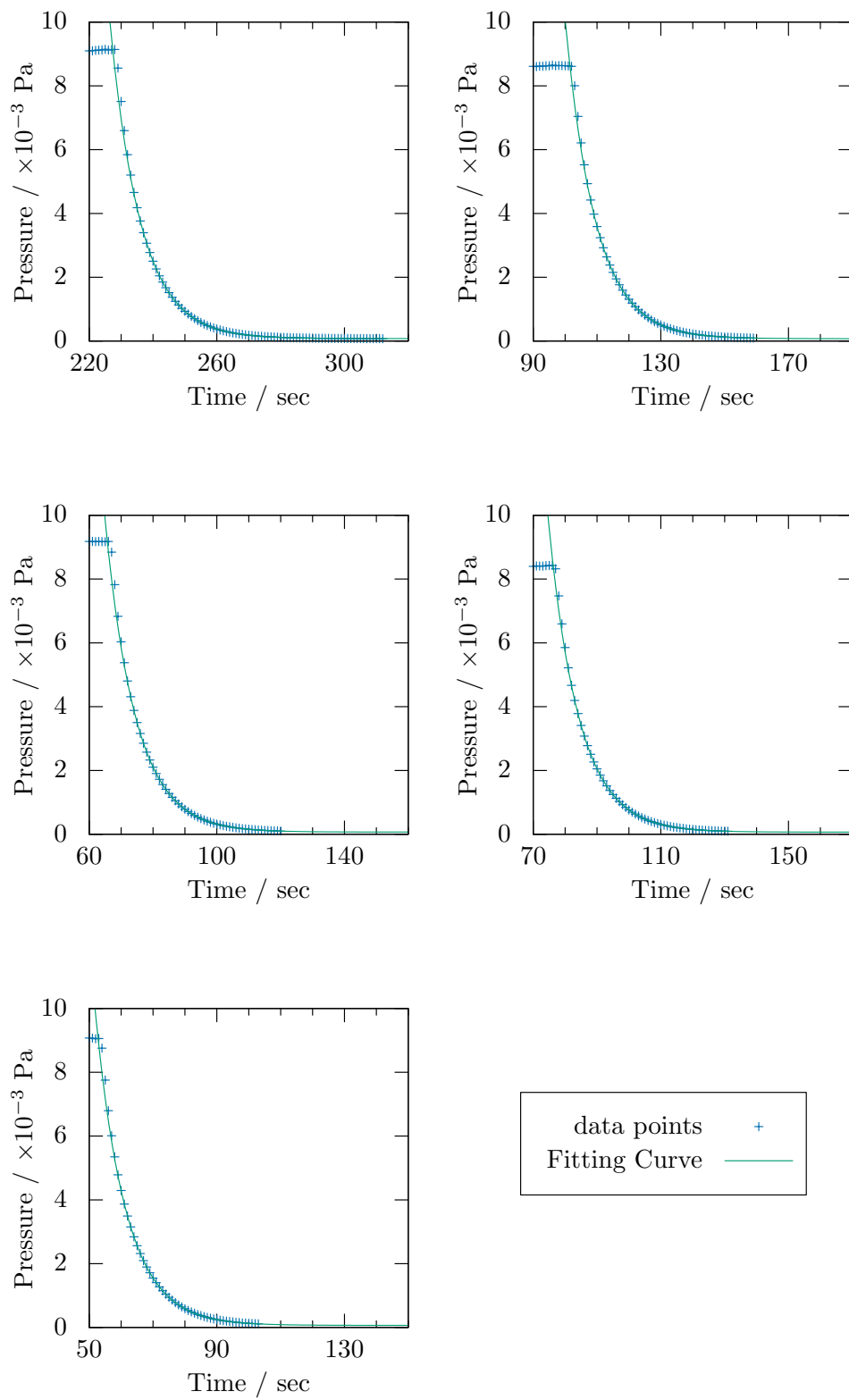


図 17 コンダクタンス管 ( $\phi = 15$  mm)

## 4.2 熱電子電流の測定

図 18 に各フィラメント電流における Schottky プロットを示す．点線は温度制限領域の直線部の外挿曲線である．外挿曲線はソースコードのスクリプトで生成した．Fit 範囲は直線の傾きの標準偏差が最小となるように決定されている．赤いデータ点は Fitting に用いられたデータであり，温度制限領域であると言える．それぞれの直線の  $y$  切片がその温度における熱電子電流  $I_S$  であり，その値は表 2 のようになった．これに基づいて  $\log(I_S/T^2)$  と  $1/T$  の関係は図 19 のようになる．したがって仕事関数は以下ようになった．ただしボルツマン定数は [7] を用いた．

$$\phi_0 = 4.394 \pm 0.082 \text{ eV} \quad (4.1)$$

表 2 各フィラメント電流における熱電子電流  $I_S$  とフィラメント温度

フィラメント電流 $I_f$ / A	フィラメント温度 / K	熱電子電流 $I_S$ / $\mu\text{A}$
5.0	1724	$20.49 \times (1 \pm 0.0014)$
5.2	1767	$40.79 \times (1 \pm 0.0004)$
5.4	1811	$81.42 \times (1 \pm 0.0007)$
5.6	1853	$161.6 \times (1 \pm 0.0012)$
5.8	1895	$318.1 \times (1 \pm 0.0018)$
6.0	1936	$630.0 \times (1 \pm 0.0017)$
6.2	1977	$1163 \times (1 \pm 0.0025)$

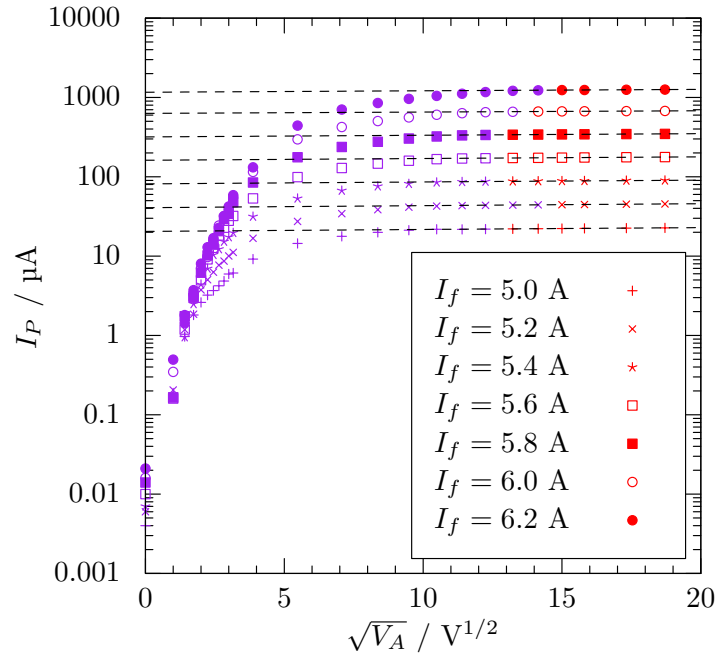


図 18 熱電子放出

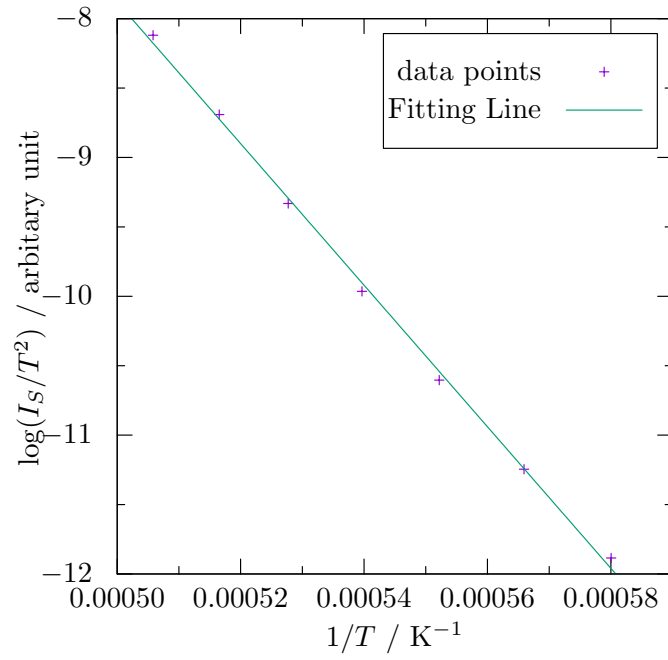


図 19 仕事関数の計算

### 4.3 質量分析

図 20 に質量スペクトルを示す。図 20 から分子量 2, 18, 28, 44 にピークがあることがわかる。分子量 2 は水素分子 ( $\text{H}_2$ ) または重水素原子 (D) 以外ありえないが、重水素は天然存在比が少なく、また原子単体では安定でないため分子量 2 のピークは水素分子と考えられる。以下では丸善 化学資料館 [2] の化合物検索機能を用いて各ピークを同定した。分子量 18 の気体分子は水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) とアルゴン (Ar) がある。水の室温 (25 °C) における蒸気圧は 23.8 Torr である。[4] 一方でアルゴンは大気中に 0.93 vol% 存在し、大気圧 760 Torr における分圧は 7.07 Torr である。[8] このためどちらの分子も大気中には同程度の分圧で存在しているように思える。しかしアルゴンは希ガスであり、吸着やアウトガスが起こりにくいと考えられる。対して水はオイルやグリスなどからアウトガスとして発生したり、金属表面に吸着していると考えられる。したがってこのピークは水と考えられる。分子量 28 の気体分子は一酸化炭素 (CO) のみである。分子量 44 の分子は二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) と一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) がある。大気中に二酸化炭素は 350 ppm 程度存在するのに対して一酸化二窒素は 270 ppb 程度であり、大気中には二酸化炭素遥かに多く存在することからこのピークは二酸化炭素と考えられる。[5]

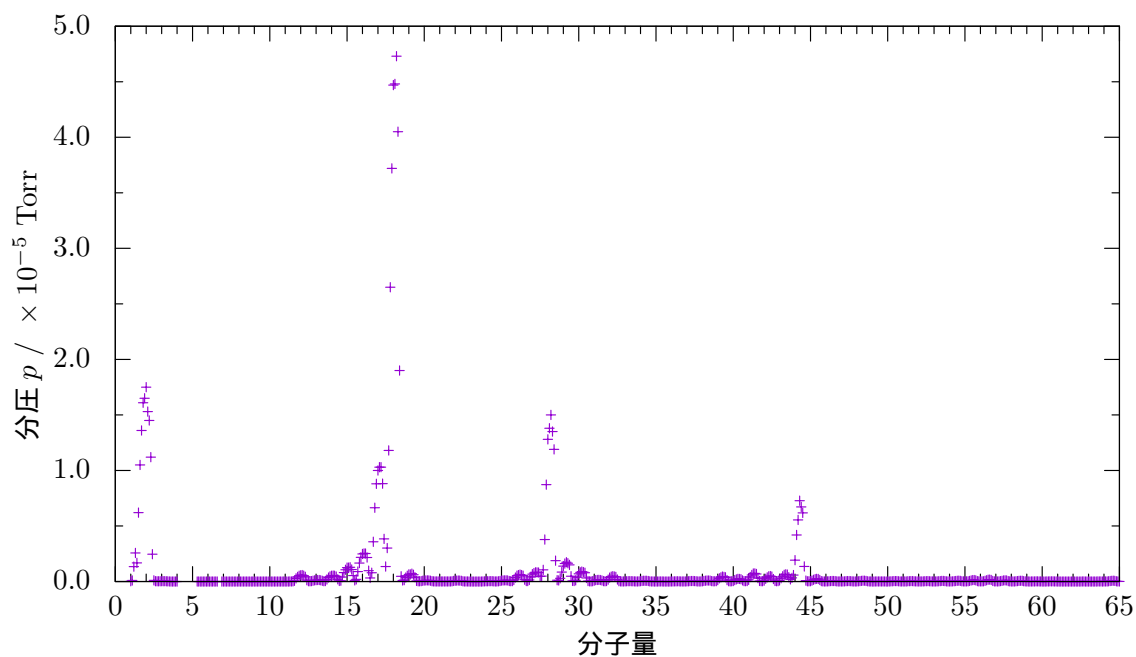


図 20 質量スペクトル

#### 4.4 吸着, 脱離

図 21, 図 22 に吸着, 脱離時の圧力の時間変化のグラフを示す. それぞれ圧力が急進に変化し始めるタイミングが吸着, 脱離の開始タイミングと考えグラフに矢印で吸着, 脱離の開始タイミングを示した.

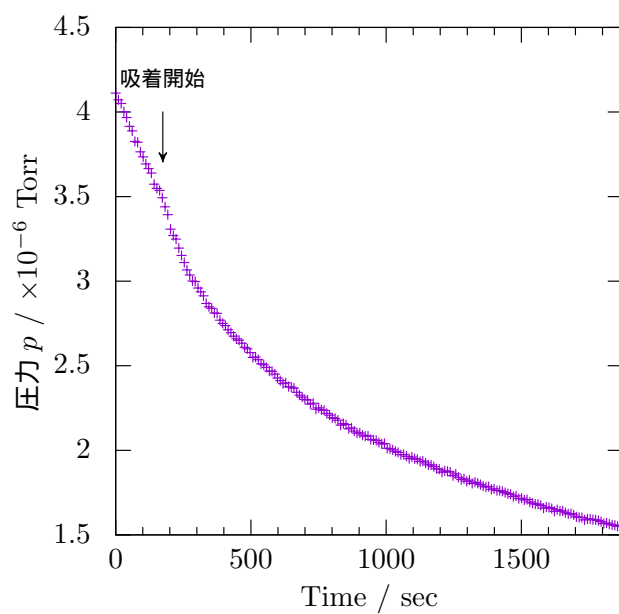


図 21 吸着時の圧力変化



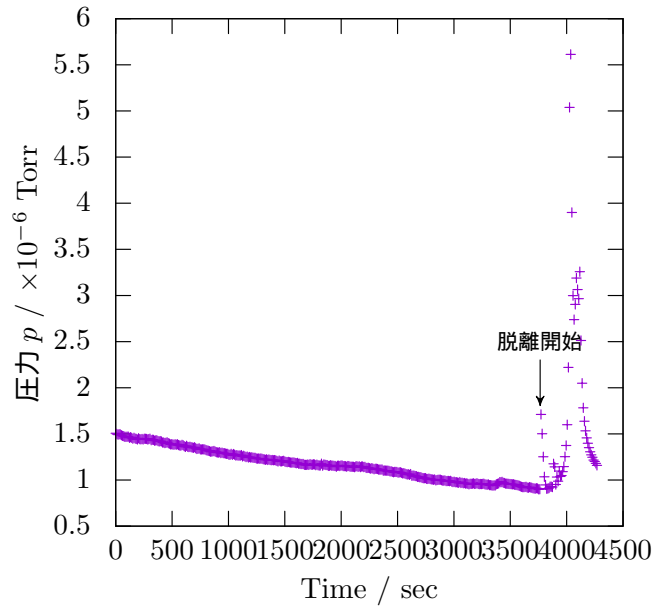


図 22 脱離時の圧力変化

## 5 考察

### 5.1 コンダクタンスの測定

#### 5.1.1 コンダクタンスの管径依存性

図 23 にコンダクタンスの管径依存を示す. (2.36) からコンダクタンスの管径依存は  $y = ax^n$  という形を取ると予想されるので  $y = ax^n$  で Fitting を行った. Fitting 曲線は以下ようになった.

$$y = (2.6 \times 10^{-4}) \times x^{3.2} \quad (5.1)$$

したがってコンダクタンスの管径依存は  $x^3$  に近く, チャンバー内は分子流的であると考えられる.

また (2.23) と (2.27) から温度  $T$  における平均自由行程は

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (5.2)$$

となる. 特に室温 (25 °C) で圧力が  $10^{-3}$  程度, 気体が窒素分子で  $d = 3.75 \text{ \AA}$  とすると

$$\lambda \sim 6.6 \text{ m} \quad (5.3)$$

程度になりチャンバーの典型的な大きさ (200 mm) 程度に比べて十分大きい. したがって実測された流体の挙動と理論からの予測は一致する.

また気体が完全に分子流であるとする (2.36) と気体分子の平均速度が  $\sqrt{8k_B T / \pi m}$  であることから

$$C = \frac{2\pi a^3}{3L} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (5.4)$$

となり, 各コンダクタンス管のコンダクタンスは表 3 のようになる. ただし気体の温度は室温 (25 °C) とし, 空気の平均分子量は窒素が 80%, 酸素が 20% と仮定し  $28 \times 0.8 + 32 \times 0.2 = 28.8$  と置いた. 表 3 から理論値と実測値は桁で一致しているが 20% から 30% ほど実測値の方が小さいとわかる. このためには (5.4) 式から

- $a, L, T, m$  などの量が誤差を含んでいる
- 粘性流の寄与が入っている

などが考えられる. ここで  $a, L, T$  は容易に測定可能であり, 大きな誤差は無いと考える. ここで質量測定の結果から  $m$  を改めて考える. 図 20 からチャンバー内の気体の組成が大まかに表 4 のようになっていると考える. この時平均分子量は 19.4 となり空気に比べて軽くなり, コンダクタンスの理論値は更に上昇させるよう働くことがわかる. 以上からコンダクタンスの誤差は  $a, L, T, m$  の誤差に起因するものではなく, 粘性流の寄与だと考えられる. 大気が窒素 80% と酸素 20% の混合気体であるならばその粘性率  $\eta$  は 18.2  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  である.[3] また気体の平均圧力を  $10^{-3}$  Pa 程度とするなら, (2.36) から粘性流の場合のコンダクタンスは  $10^{-9}$  から  $10^{-10}$  程度のオーダーになる. したがって粘性流の場合のコンダクタンスは分子流に比べて非常に小さく, この寄与によってコンダクタンスの実測値は小さくなったと考えられる.

表 3 コンダクタンスの理論値と実測値

管径 / mm	コンダクタンス / $\text{L s}^{-1}$		
	実測値	理論値	相対誤差 / %
10	0.4437	0.6126	27
15	1.643	2.067	20

表 4 平均分子量の推定

分子量	割合 / vol%
2	20
18	50
28	20
44	10

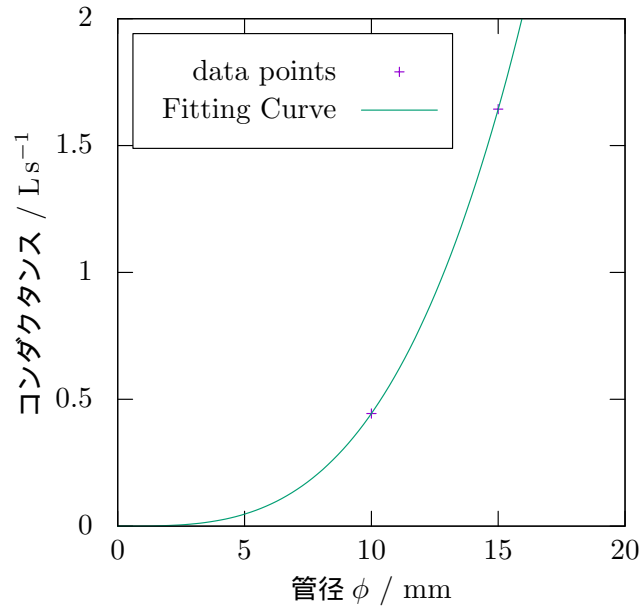


図 23 コンダクタンスの管径依存

### 5.1.2 排気速度

またコンダクタンス管のない場合の排気速度  $2.31 \text{ L s}^{-1}$  は真空ポンプの排気速度  $250 \text{ L min}^{-1} = 4.17 \text{ L s}^{-1}$  に比べて小さい。これはバルブや配管などの装置全体のコンダクタンスによるものと考えられる。ここで装置全体のコンダクタンスを  $C$ 、真空ポンプの排気速度を  $S_0$ 、排気速度の実測値を  $S$  として、 $S_0$  と  $C$  が直列に接続されていると考えると (2.34) 式から装置全体のコンダクタンスは

$$C = \frac{S_0 S}{S_0 - S} = 5.17 \text{ L s}^{-1} \quad (5.5)$$

程度と見積もられる。また (2.34) 式からコンダクタンス  $S_1$  と  $S_2$  を直列に接続した場合は

$$S = \frac{S_1 S_2}{S_1 + S_2} \quad (5.6)$$

となり  $S_1 \rightarrow \infty$  とすると  $S \rightarrow S_2$  となる。すなわち直列のコンダクタンスは最もコンダクタンスが小さい部分に律速されるとわかる。

## 5.2 熱電子電流の測定

### 5.2.1 仕事関数について

Ta の仕事関数の文献値は  $4.25 \text{ eV}$  であるのに対して実測値は  $4.39 \text{ eV}$  であり相対誤差は 3% 程度とよく一致している。誤差の原因としては

- 有限要素法のモデルと実物との温度差
- 電流測定値の誤差
- 気体分子による熱電子の障害

などが考えられる。電流測定値の誤差について、電流値は有効数字 5 桁から 6 桁なので、電流計が適切に校正されておりドリフトなどがなければ 3% もの誤差が乗るとは考えにくい。また気体分子による熱電子の障害は  $I_S$  を下げる方向に寄与するので、仕事関数の実測値に対しては減少させるように働くはずである。したがってこの実測値に対しては気体分子による熱電子の障害は主要な誤差原因ではないと考えられる。以上から電流値に大きな誤差が乗ることは考えにくく、温度に誤差要因を求めるのが妥当と考えられる。

### 5.3 質量分析

#### 5.3.1 残留気体の組成

残留気体には水素、水、一酸化炭素、二酸化炭素などが含まれていた。真空ポンプがすべての気体に対して同様に排気を行うならば、これは吸着やアウトガス、漏れに由来するものと考えべきである。特に油回転ポンプと油拡散ポンプはどちらも油を用いることから、油の一部が加熱により分解し、炭化水素が容器内に拡散する。[1] 残留気体はすべて有機化合物の分解により発生しうるものであり、真空オイルに由来すると考えられる。

#### 5.3.2 吸着, 脱離について

吸着反応が自発的に起きる時、ギブスの自由エネルギーの変化量は負でなければならないので

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (5.7)$$

ここで分子が物質表面に吸着したならば、分子は固体表面に束縛されるためエントロピーの変化量  $\Delta S < 0$  となる。以上から  $-T\Delta S > 0$  なのでエンタルピーの変化量は

$$\Delta H < 0 \quad (5.8)$$

となる。これにより吸着反応は発熱反応であることがわかる。ここで分子 1 つが吸着した際に放出するエネルギーを  $\varepsilon$  とする。また固体表面に  $M$  個の吸着可能なサイトがあるとすると温度  $T$  において被覆率  $\sigma$  は大正準分布を用いて

$$\sigma = \frac{1}{Ae^{-\varepsilon/k_B T} + 1} \quad (5.9)$$

で与えられる。[10] これは Langmuir の吸着等温式と呼ばれる。(5.9) からある温度  $T$  において被覆率は一定値であり吸着と脱離が平衡状態にある、 $T$  が小さい時  $\sigma$  は 1 に近づき多くの分子が吸着するのにに対して、 $T$  が大きくなると  $\sigma$  は減少する。以上から温度変化に伴い吸着、脱離反応が起きることがわかる。

## 参考文献

- [1] アリオス株式会社. 真空ポンプの種類. <https://www.arios.co.jp/library/p3.html>. (Accessed on 11/01/2021).
- [2] 丸善出版. 化学書資料館—化合物検索. <https://www-chem-reference-com.kras1.lib.keio.ac.jp/>. (Accessed on 10/31/2021).
- [3] 丸善出版. 化学書資料館—混合気体の標準大気圧下の粘性率. <https://www-chem-reference-com.kras1.lib.keio.ac.jp/>. (Accessed on 10/31/2021).
- [4] 丸善出版. 化学書資料館—水の蒸気圧. <https://www-chem-reference-com.kras1.lib.keio.ac.jp/>. (Accessed on 10/31/2021).
- [5] 気象庁. 温室効果ガス. [https://ds.data.jma.go.jp/ghg/info\\_ghg.html](https://ds.data.jma.go.jp/ghg/info_ghg.html). (Accessed on 10/31/2021).
- [6] 高木郁二—京都大学. Vacuum technology (takagi ikuji). <http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/people/ikuji/edu/vac/chap4/Jflange.html>. (Accessed on 10/31/2021).
- [7] 国立天文台. 理科年表プレミアム—si 基本単位. <http://www.rikanenpyo.jp.kras1.lib.keio.ac.jp/member/?module=Member&action=MS0>. (Accessed on 10/31/2021).
- [8] 国立天文台. 理科年表プレミアム—大気の成分. <http://www.rikanenpyo.jp.kras1.lib.keio.ac.jp/member/?module=Member&action=MS0>. (Accessed on 10/31/2021).
- [9] 山崎勝義—広島大学. 衝突頻度と平均自由行程. [https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref14\\_mfp.pdf](https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref14_mfp.pdf). (Accessed on 10/30/2021).
- [10] 松本充弘—京都大学. 化学ポテンシャル. [http://www.mitsuhiromatsumoto.mech.kyoto-u.ac.jp/StatPhys2019\\_06.pdf](http://www.mitsuhiromatsumoto.mech.kyoto-u.ac.jp/StatPhys2019_06.pdf). (Accessed on 11/01/2021).
- [11] 同志社大学物理化学研究室. Maxwell-boltzmann 速度分布. <https://www1.doshisha.ac.jp/~bukka/lecture/statistic/pdftext/std-02.pdf>. (Accessed on 10/30/2021).