

令和 2 年 6 月 27 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05062

研究課題名（和文）物理吸着した水素・重水素の平均滞在時間の測定

研究課題名（英文）Measurement of mean residence time of physisorbed hydrogen and deuterium

研究代表者

荒川 一郎 (Arakawa, Ichiro)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：30125976

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：電子刺激脱離の手法を用いて、低温の銅表面に物理吸着した重水素分子の吸着密度を測定した。銅表面に吸着した重水素の吸着等温線を、平衡圧力：1 nPa から 0.01 mPa、低温面温度：4 K から 8 K、被覆率：0.001 から 1 の範囲で測定した。銅表面上の重水素の平均滞在時間を、吸着平衡状態に近づく過渡状態における吸着密度の時間発展の観察により測定した。それより、吸着エネルギーと凝縮係数を導いた。平均滞在時間は被覆率に依存し、また吸着層の凝縮現象に強く影響される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的には、吸着現象の理解のための基本的なパラメータである平均滞在時間を直接測定する手法を確立したことである。社会的（生産技術的）には、クライオポンプで真空排気を行うときに必要とされる水素分子の吸着の素過程の理解を、極高真空領域にまで拡張したことが重要である。これまで超高真空領域で観察されていた、排気特性の温度依存性の異常が極高真空領域においても観察されることを実験的に明らかにした。これは、クライオポンプの動作（表面）温度を議論するときの基礎データとして重要である。

研究成果の概要（英文）： Electron stimulated desorption technique was applied to probe the density of deuterium molecule (D_2) physisorbed on a cold copper surface. The adsorption isotherm of D_2 on a copper surface was measured in the equilibrium pressure between 1 nPa and 0.01 mPa, at the surface temperatures between 4 K and 8 K, and at the coverages between 0.001 and 1.

The mean residence time of D_2 on copper was obtained from the observation of the time development of the surface density in a transitional state approaching equilibrium. The adsorption energy and the condensation coefficient were also deduced. The mean residence time depends on the coverage and is strongly affected by condensation phenomena of physisorbed film.

研究分野：表面物理学，真空科学

キーワード：物理吸着 吸着等温線 平均滞在時間 極高真空 クライオポンプ 赤外吸収分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

クライオポンピングの研究は、20世紀半ばの超高真空技術の実用化とともに始まり、液体ヘリウム温度前後での水素とヘリウムの排気に関する研究が盛んに行われてきた。 10^{-8} Paの超高真空領域までのデータは1980年代にはほぼ揃ったが、それ以下の圧力領域では信頼できるデータは得られなかった。また、平衡圧力の温度依存性の異常やDubinin-Radushkevichの吸着式からの逸脱などが各所から報告され、輻射の影響、非平衡な吸着分布などで解釈されようとしたが、未だその原因は解明されていない。2000年代になってからも、cold-bore粒子加速器の真空技術と関連して、CERN(欧州共同原子核研究機関)などが中心になって超高真空領域の水素・ヘリウムの物理吸着現象の研究が進められているが、未だ、水素被覆率0.1以下、 10^{-9} Pa以下の超高真空領域の水素の吸着現象は、その吸着平衡のデータさえ定まった物がなく、未解明の領域である。

知る限り本研究の様な発想のもとに吸着分子の平均滞在時間を測定しようとした報告はこれまでにない。その最大の理由は、吸着状態に擾乱を与えずにその密度の時間変化を連続的に測定する実用的な手法がなかったためである。本研究は、吸着平衡の測定による研究と相補的な役割を持つものと位置づけられる。

本研究で試みている電子励起脱離法は固体表面上の吸着気体の密度を、その時間変化を追いながら測定できる。しかも非常に感度が高く、これまでの実験で、吸着系の熱的平衡状態への擾乱が無視できる様な厳しい条件でも、1000分の1分子層程度の吸着密度まで検出可能であることが確かめられている。この方法を過渡状態の測定に応用しようというアイデアが本研究の核になっている。

これまでの吸着現象の実験的研究で吸着量(密度)を測定する方法として用いられてきたボルメトリー法は、気体の量を体積と圧力の積で測定し、それを試料容器に導入して吸着量を決めるもので、時々刻々変化する吸着密度をその場観察できるものではなかった。一方、吸着密度の直接のモニターになる、オージェ電子分光をはじめとする種々の電子分光の手法は、十分な感度を得ようとする、電子励起脱離によって吸着系を破壊し熱的な吸着・脱離のバランスに影響を与えるという問題点を持っていた。また、過渡状態を観察する手法として、分子線を裸の固体表面に照射し、その散乱強度が、表面が吸着気体で覆われるにつれてどの様に変化していくかを観察し、付着確率、平均滞在時間を導き出す方法が報告されているが、実験条件の制限と測定精度の問題から、発展は止まっている。

研究代表者はボルメトリー法、偏光解析法と低速電子線回折法を測定手段として、物理吸着系の成長過程、二次元相転移の観察、吸着・脱離のヒステリシスなどの研究で成果を上げてきた。それらはいずれも平衡状態を維持しながら変化を追いかける測定であった。その研究の中で、非平衡状態から平衡状態に遷移していく過程の観察から、何らかの情報が得られないかと考え始めたのが、本研究の発端である。遷移の時定数が吸着分子の平均滞在時間を直接的に示していることに気がついた時に本研究の構想が生まれた。

これまでの研究成果：銅表面上に物理吸着した水素について、電子励起脱離法を吸着密度のプロブとして使用して平衡状態の吸着等温線、ならびに吸着過渡状態の を求めることに成功し、その結果は既に論文とし、また2016年夏のこの分野の国際ワークショップで発表し活発な議論を行ってきた。

2. 研究の目的

吸着現象を実験的に解明するこれまでの方法は、吸着平衡状態における、温度 T 、平衡圧力 p_{eq} 、吸着密度 の関数関係の測定によっていた。例えば、吸着密度一定の下での温度と平衡圧力の関係を示す吸着等量線からは、吸着エネルギー E (等量吸着熱)が導かれる。吸着平衡データと吸着モデルとの比較から吸着分子の平均滞在時間を導き、気相分子の自由度(並進、回転、振動)と吸着分子のそれらとの比の指標である時定数 τ_0 に至り、それらを基に吸着状態が議論されてきた。

本研究は、平衡状態の測定に加えて、系が平衡に向かう過渡状態の時定数を測定することにより直接 を求める実験手法を確立し、それを応用して、低温での水素、重水素の吸着現象を解明することが目的である。この測定原理については次節で述べる。この手法は、曖昧さの余地無く直接 が得られるので、そこから導かれる τ_0 、 E の値の確度も高い。本研究では、新しい手法による過渡状態の測定とこれまでの平衡測定から得られるデータを比較・検討して、より精密な吸着現象の描像を導くことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 吸着気体分子の平均滞在時間の測定

平均滞在時間 は、表面温度 T と吸着エネルギー(脱離の活性化エネルギー) E の関数、

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

であり、ここに現れる時定数 τ_0 は統計力学的考察から

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \frac{[\text{吸着分子の並進・回転・振動状態の一粒子分配関数}]}{[\text{自由気体分子の並進・回転・振動状態の一粒子分配関数}]}$$

と表現できる。ここで、 k : ボルツマン定数、 h : プランク定数である。種々の物理吸着系で τ_0 は $10^{-11} \sim 10^{-15}$ sの値を取るとされている。 の測定から τ_0 と E を得て分子の吸着状態が明らかになる。

(2) 固体表面上の気体の吸着・脱離と平衡状態の測定

吸着分子数密度を σ [$1/m^2$]とすると、吸着気体の脱離頻度は σ/τ [$1/m^2$ s]なので、 σ の時間変化は次の微分方程式で表される。

$$\frac{d\sigma}{dt} = s - \frac{\sigma}{\tau}$$

ここで、 s : 付着確率、 τ : 気体分子入射頻度 [$1/m^2$ s]である。 を気体の圧力 p で表すと、 $s = p/\sqrt{2\pi mkT}$ である。 m は分子の質量である。

吸着平衡状態すなわち $d\sigma/dt = 0$ での平衡吸着密度 σ_{eq} は平衡圧力 p_{eq} を用いて

$$\sigma_{eq} = s \tau = \frac{sp_{eq}}{\sqrt{2\pi mkT}} \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

となる。問題になるのは、 s 、 E の σ 依存性で、測定で得られる吸着等温線 $\sigma_{eq} = \sigma_{eq}(p_{eq})|_T$ の関数型からそれらを追究することになる。しかし、 s 、 E それぞれの σ 依存性を明確に分離し決定するのは容易ではない。また超・極高真空領域では圧力 p の測定精度が低く、そのことがすべてのデータの信頼性に影響する。

(3) 過渡状態の測定と時定数 τ_0 と付着確率 s の導出

例えば、 T を一定として、時刻 $t = 0$ で吸着密度 σ_i が平衡状態から外れている場合 ($\sigma_i \neq \sigma_{eq} = s \tau$)、吸着系はそこから前記の微分方程式に従って平衡状態に向かい、吸着密度の時間変化は、

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} - (\sigma_{eq} - \sigma_i) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

となる。すなわち、この指数関数的変化の時定数が平均滞在時間 そのものであり、 $\sigma(t)$ のグラフの形状から、あるいはその曲線の傾き $d\sigma/dt$ から直接 τ が読み取れる。

時定数 τ_0 は分子の吸着状態の指標となる重要な定数である。通常は測定が難しいため、 $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ s と仮定して E を求めているが、この測定では、異なる温度で τ を測定し、 $\ln \tau$ vs. $1/T$ のグラフから τ_0 と E が得られる。さらに、 τ の設定を変えて σ を選ぶことで、 τ 、 τ_0 、 E の依存性が導かれる。この手法の注目すべき特長はこれらを得るのに、圧力 p の測定精度が影響しないことである。

付着確率 s は、 $s = \sigma_{eq}/\tau$ として得られる。そのためには τ が必要で、ここには p の測定精度が影響することになり、校正された質量分析計による正確な分圧測定が必要となる。

(4) 赤外吸収分光による水素分子の吸着状態の観測

水素分子の振動状態と他の分子との相互作用を観測するためにフーリエ変換赤外分光法の応用に着手した。水素分子は凝縮系の中で電場により分極し赤外活性となることを利用している。この研究は緒についたばかりである。

4. 研究成果

極高真空領域で、低温面温度 3-10 K の範囲での測定をめざし、4 K 冷凍機を組み込んだ極高真空実験装置を開発した。耐熱温度の低い冷凍機と測定室との間に隔壁を設け、測定室のみに 200 x 6 時間の加熱脱ガスを施すことにより、測定室の到達真空は 1×10^{-10} Pa に達した。低温面に吸着した水素の密度は電子励起脱離法により測定する。

これまで H_2 で行っていた実験では、物理吸着した H_2 以外の、水、炭化水素系の不純物、金属銅中に含まれる水素に起因すると思われる H^+ イオンが背景雑音として低圧、低被覆率における計測の障害になっていた。試料気体に重水素 D_2 を用いることにより、 H^+ イオンの雑音から D^+ イオンを分離することができた。

銅表面上の D_2 の吸着等温線を図 1 に示す。圧力 10^{-9} Pa に達する水素の吸着等温線の測定は知る限りこの結果が初めてであり、平衡圧力 10^{-7} Pa 以下、被覆率 0.1 以下の領域で、吸着密度が平衡圧力にほぼ比例することを実験的に初めて明らかにした。また温度 4.0~7.0 K の等温線の温度依存性についても、すでに報告されている圧力 10^{-7} Pa 付近での異常温度依存性、すなわち平衡圧力が温度に依らないように見えること、が $10^{-9} \sim 10^{-7}$ Pa の広い範囲で同様に現れることを確認した。さらに高い温度の 8.0 K になるとその傾向から外れる。これらは荒川らが報告している Xe 凝縮層に吸着した H_2 で見いだされた特徴と、圧力と温度の絶対値に若干の差はあるものの、一致している。凝縮層の場合には、層内への拡散が平衡に達しておらず、吸着と拡散の動的なバランスでこのような温度依存性が表れると解釈されていたが、銅表面上での吸着に対してはその解釈は適応できない。水素の吸着平衡の本質的な性質と解釈して良いと考えられるがその原因は未だ不明である。

過渡状態の測定から直接に吸着の平均滞在時間を求める方法により、水素の二次元凝縮近傍での振る舞いを明らかにできそうな手がかりを得た。一例を図2に示す。これは吸着系が低温面温度5.0 K、 D_2 圧力 8×10^{-8} Pa で平衡状態にあるところから、 D_2 圧力を一気に 4×10^{-6} Pa にあげた後の、 D_2 吸着密度の変化を観察したものである。この曲線は単一の時定数で表される指数関数曲線には乗らない。吸着密度に依存して平均滞在時間が変化しているのか、あるいは平均滞在時間以外の要因が現象を支配していると考えられる。図2の変化を図1の5.0 Kの吸着等温線の上で辿ると、図2の $t = 10000$ s の平衡到達地点は図1の圧力 4×10^{-6} Pa で単分子層が完成した状態に対応する。図2の $t = 0$ s の出発点は、図1の圧力 8×10^{-8} Pa での平衡吸着密度およそ0.3単分子層に相当する。図2は、圧力 4×10^{-6} Pa の一定の気体分子入射頻度のもとでの、被覆率0.3から1への変化・層の成長過程を示している。この成長過程では、吸着 D_2 相の相転移、すなわち2次元気相から2次元液相への凝縮が起きているはずで、図2に見られる $t = 3000 \sim 8000$ s (吸着密度にして0.7~0.95) が気相・液相の共存領域に対応しているように見える。しかし、この考え方が正しいとは現状では断定できない。またこの対応が正しいとしても、いかなる機構でこのような観測結果になるのかは不明である。

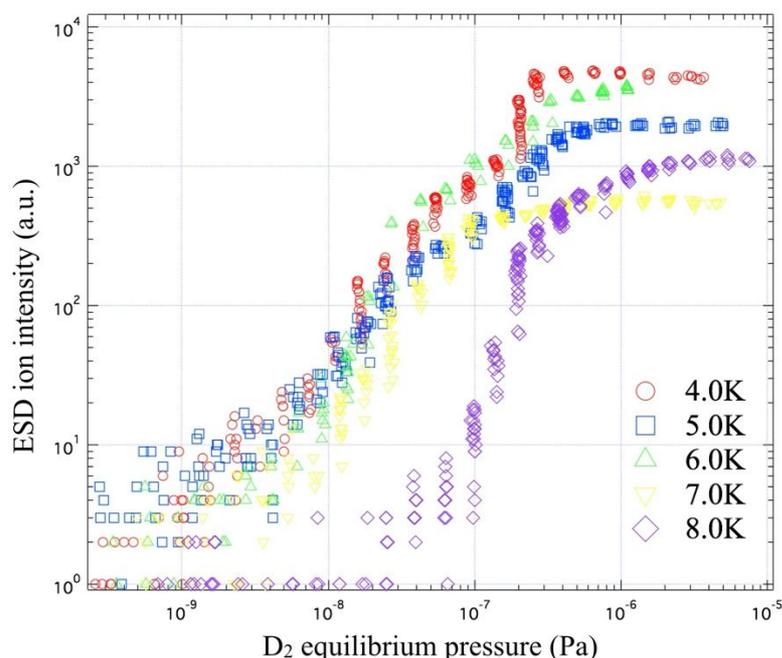


図1．銅表面上の D_2 の吸着等温線

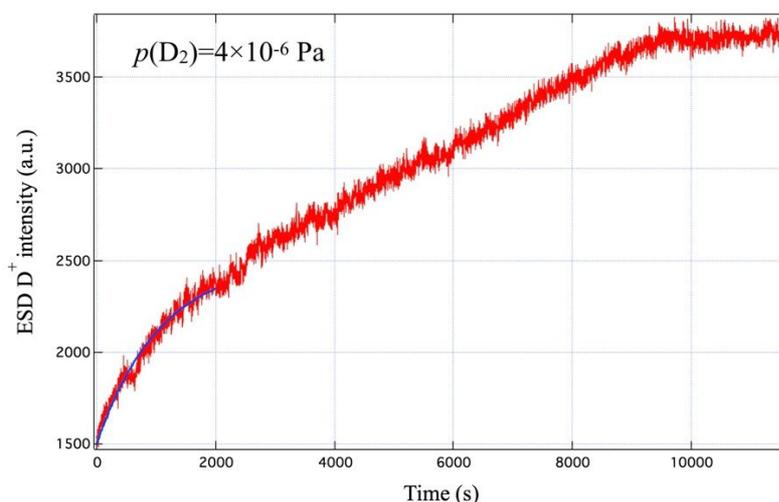


図2．低温面温度5.0 K、 D_2 圧力 4×10^{-6} Pa での D_2 の層成長過程

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Sugimoto, H. Nasu, I. Arakawa, and K. Yamakawa	4. 巻 150
2. 論文標題 Spectroscopic determination of interconversion rates among three nuclear spin isomers of methane in crystalline II	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 184302-
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5091070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yamakawa, H. Nasu, N. Suzuki, G. Shimizu, and I. Arakawa	4. 巻 152
2. 論文標題 Terahertz and mid-infrared spectroscopy of matrix-isolated clusters and matrix-sublimation ice of D2O	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 174310-
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0005766	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 KAWAHARA Kohta, KATO Yuki, KUBOTA Kosuke, YAMAKAWA Koichiro, ARAKAWA Ichiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Development of Physisorption-Study Apparatus in Extremely High Vacuum Region	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 533 ~ 538
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.61.533	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 K. Yamaguchi, K. Yamakawa, and I. Arakawa
2. 発表標題 Nuclear spin conversion of H2O in a Kr matrix
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Inana, K. Kawahara, K. Yamakawa, I. Arakawa
2. 発表標題 Measurement of the adsorption isotherms and the mean residence time of D2 physisorbed on a cold copper surface
3. 学会等名 21st International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kawahara, Y. Inana, T. Ohtaki, A. Hirai, K. Yamakawa, and I. Arakawa
2. 発表標題 Measurement of the adsorption isotherms and the mean residence time of hydrogen and deuterium physisorbed on a cold copper surface
3. 学会等名 15th European Vacuum Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲名洋平, 河原幸太, 大滝寿一, 平井亮, 山川紘一郎, 荒川一郎
2. 発表標題 低温銅表面に物理吸着した重水素の吸着等温線と平均滞在時間
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Inana, K. Kawahara, T. Ohtaki, A. Hirai, K. Yamakawa, and I. Arakawa
2. 発表標題 Measurement of the adsorption isotherms and the mean residence time of deuterium physisorbed on a cold copper surface
3. 学会等名 21th International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河原幸太, 加藤勇樹, 山崎勇澄, 山川紘一郎, 荒川一郎
2. 発表標題 低温銅表面に物理吸着した水素の吸着等温線と平均滞在時間の測定
3. 学会等名 真空・表面科学合同講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Kawahara, K. Oyamada, R. Akashi, K. Yamakawa, I. Arakawa
2. 発表標題 Measurement of the adsorption isotherms and the mean residence time of hydrogen and deuterium physisorbed on a cold copper surface
3. 学会等名 15th European Vacuum Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 荒川一郎 (編・著), 他	4. 発行年 2018年
2. 出版社 コロナ社	5. 総ページ数 578
3. 書名 真空科学ハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	山川 紘一郎 (Yamakawa Koichiro)	学習院大学・理学部・助教 (32606)	2019年3月まで

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	河原 幸太 (Kawahara kota)	学習院大学・理学部・博士前期課程学生 (32606)	2019年3月まで