

分子線による 気体と固体表面
との干渉に関する研究

林 農

分子線による気体と固体表面
との干渉に関する研究

林

農

名古屋大学図書
和 699508

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 研究の性質と意義	1
1.2 関連する研究の歴史と現状	4
第2章 実験装置と実験方法	10
2.1 緒 言	10
2.2 実験装置と排気系	11
2.3 検 出 器	12
2.4 標 的	13
第3章 固体表面からの分子線の反射分布のゆがみ	28
3.1 緒 言	28
3.2 入射分子線の直径の影響	29
3.3 幾何学的不正確さの影響	31
3.4 結 言	33
第4章 多結晶白金表面での分子線の反射	41
4.1 緒 言	41
4.2 実 験 結 果	41
4.2.1 アルゴン—多結晶白金表面	41
4.2.2 窒 素—多結晶白金表面	42
4.3 考 察	42
4.4 結 言	44
第5章 多結晶ニッケル表面での分子線の反射	57
5.1 緒 言	57
5.2 実験結果と考察	58
5.2.1 アルゴン—多結晶ニッケル表面	58
5.2.2 窒 素—多結晶ニッケル表面	59

5.2.3	履 歴 現 象	5 9
5.3	反射模型との比較	6 0
5.3.1	Harb-Cube 模型	6 1
5.3.2	Nocilla 壁面反射模型	6 2
5.4	結 言	6 4
第 6 章	結 論	7 7
謝 辞	7 9
文 献	8 0

第 1 章 緒 論

1.1 研究の性質と意義

近年、宇宙開発や原子力工業の発展にともなって稀薄気体力学の工業的諸問題への適用が多くなってきている。たとえば、人工衛星が稀薄気体から受ける抵抗の計算や濃縮ウラン製造に際しての同位体分離の機構の解明、効率の計算等々数多くの実例が挙げられる。また各種工業において真空技術が広く利用されるようになり、新しい真空装置の開発や改良に際しても稀薄気体力学はその基礎理論となっている。

稀薄気体の流動現象に関する問題は、その稀薄化の程度によって区分され、取り扱い方法が異なっている。気体が稀薄になるにつれて分子相互の衝突頻度は分子と固体壁との衝突頻度に比較して少なくなり、究極的には稀薄気体の流動現象は気体分子と固体壁との干渉のみに支配されるようになる。この稀薄化の程度を表わすのに、気体分子の平均自由行程 λ と物体の代表長さ L の比を表わす Knudsen 数 $Kn = \lambda / L$ で区分される。

$Kn < 0.01$	連続流
$0.01 < Kn < 0.1$	すべり流
$0.1 < Kn < 10$	遷移流
$10 < Kn$	自由分子流

これらの内、連続流の流動現象は、圧力、温度、粘性係数、熱伝導率といった統計的平均量によって巨視的に取り扱うことができるが、自由分子流や遷移流の場合は分子運動論によって微視的に取り扱われて、個々の条件によってその流動現象は異なり不明確な点が多い。これは固体壁面での気体分子の挙動の違いに原因することが指摘され、その詳細な機構の解明が必要とされるに致っている。

気体分子と固体表面との干渉現象は伝熱工学の問題としても重要であり、固体表面と気体との間のエネルギー交換の程度を表わす係数として熱的適応係数またはエネルギー適応係数が用いられる。この係数は、固体表面の性質とくに表面の汚れに敏感なため測定結果の不一致が大きくその機構の解明も現象論的段階を出ていない。

一方、真空技術の発達に伴って高真空や超高真空を取扱うことが多くなってきた。この分野では気体や蒸気と固体壁との相互作用が真空の作成に影響し、とくに吸着現象は質の高い真空を得るために重要な問題の一つである。また気体分子の固体表面上での吸着現象を利用して質の良い真空を得る技術も開発され実用化されている。真空技術に関係の深い気体分子と表面との相互作用の現象としては吸着、吸収、脱離、表面反応が含まれており、しかも実用的観点から、酸化物などが存在する

不純な汚れた固体表面と実用的な混合気体との相互作用について情報を得る必要に迫られている。

以上述べたように各種工学の分野において気体分子と固体表面の干渉現象の解明は非常に重要な問題であることが明らかであるにもかかわらず未解決の問題が数多く残されている。その原因の一つは、実用的問題においては純粋な固体表面を取り扱うことが少なく表面は他の固体や気体で汚染されている場合が多いので、表面の性質を明確に定義することの困難さにある。他の原因の一つは実験技術の問題である。すなわち、気体と固体表面の相互作用の微細機構について詳細な情報を得るとともに、熱的適応係数、エネルギー適応係数、運動量適応係数、凝縮係数などの既知の巨視的な物理量と関係づけることができる実験方法を採用する必要がある。この目的では分子線技術が最も優れており、既に1930年代から吸着や散乱の表面現象の物理、化学的観点での実験に用いられてきたが、1960年代になって、宇宙開発に必要な中性分子の固体表面上での挙動を知るためにこの分子線技術が採用されはじめて以来、多くの研究者が用いるようになった。それとともに分子線技術そのものの研究も盛んになり、新技術も次々と開発され、その用途は多岐に及んでいる。熱エネルギー程度の分子線は固体表面との間の強い反弾力のために、分子自身の固体内への侵入を無視することができるので、この分子線実験法を稀薄気体の固体表面との干渉の基礎実験に用いた場合には直接実験に匹敵する情報を得ることができる。

従来、分子線実験法を用いて得られた固体表面上での分子の反射形態は大別して次のように分類することができる。

散乱反射 (Diffuse Scattering) : 固体表面に入射した気体分子は一度表面に吸収され、その表面の温度における平衡状態に相当する Maxwell 速度分布を持って再放出される反射過程であり、反射する分子は全ての方向に等しい確率で放出されるのでその空間分布は cosine 分布を示す。

鏡面反射 (Specular Scattering) : 固体表面で反射する全ての分子が入射角と同じ角度を持つ方向へ反射する、すなわち等角反射をする形態。

葉状反射 (Labular Scattering) : 反射する分子は全体としてある方向性を持って反射する形態であり、極座標で表示された場合その分布は葉状を示す。この葉状反射には前方反射 (Forward Scattering) と後方反射 (Back Scattering) があり、前方反射は反射する分子の過半数が表面法線を境にして入射する反対側に反射し、その分布の最大強度角は入射方向の反対側にあり、後方反射はその逆である。

回折反射 (Diffraction Scattering) : 固体表面の結晶構造と入射分子の物質波の波長によって決定される回折角に反射する形態であり、単結晶表面と軽い分子の間の干渉で

見いだされている

実際の反射過程では、以上の反射形態がそれぞれ別々に生じるのではなく、得られた反射分布には重なり合った結果が現われている。

以上述べてきたように、工業、工学の諸分野で気体分子と固体表面の干渉現象は興味もたれ、その素過程の解明が期待されている問題である。本研究では、稀薄気体の固体表面上の挙動の解明に主眼点を置き、工業的に利用されている一般的材料を用いて、表面現象を系統的に調査研究することを目的とし、以下の各章に詳述するような一連の研究を行ったものである。

まず、第2章に於ては第4章、第5章で述べる実験に用いるために開発製作した高強度分子線実験装置と関連する計測機器について説明し、発生した分子線の性質と実験条件を明確にする。

第3章においては、分子線実験装置によって発生する分子線の直径および装置の構成要素の配置精度誤差が、測定される反射分子数流束分布に与える影響について理論的に明らかにする。

第4章においては多結晶白金表面上でのアルゴンおよび窒素分子線の挙動を調べるために分子線の反射流束の空間分布を測定した実験結果について述べる。とくに、反射流束分布の多結晶白金の表面温度依存性については、その変化過程を詳細に明らかにする。

第5章においては多結晶ニッケル表面上でのアルゴンおよび窒素分子線の反射流束分布の実験結果について述べ、反射流束分布は表面温度の変化に依存した履歴現象が存在することを明らかにする。また、実験によって得られた反射流束分布を、稀薄気体力学の分野に適用するために、固体壁での境界条件として表示するモデルについて考察する。

最後に、以上の研究結果を第6章において総括し結論とした。

1.2 関連する研究の歴史と現状

分子線法を用いた気体分子と固体表面の研究は、気体の吸着、凝縮、回折現象等の素過程を観察する基礎研究をはじめ、真空装置の改良、蒸着、宇宙空間の模擬、固体表面の観察等の応用研究まで広範囲に亘っている^{(1)~(6)}ので、その観点の違いによって歴史的な重要性も異なってくる。またこの研究は分子線技術や表面処理技術の発達史にも大いに関連し、現在もなおこれらの技術は開発途上にある。したがって、ここでは稀薄気体力学への適用に主眼点を置いて、その歴史と現状について述べる。

二十世紀の初め、自由分子流の管内流の理論計算がKnudsen^{(7)~(9)}によって行なわれた。そこでは気体分子間の衝突はなく全ての分子は円管内壁面で散乱反射するものと仮定した⁽¹⁰⁾。さらにSmoluchowski⁽¹¹⁾は、壁面に衝突する分子の内、一部が散乱反射し残りは鏡面反射すると仮定して、管内自由分子流の一般式を導いた。しかし、管壁内での反射に対する仮定は実験的に確認されていたわけではない。これとは別に、1930年代に入って、Knauer, Stern, Estermann, Frisch^{(12)~(14)}らによるHe分子線のLiF, NaF表面からの散乱実験によって回折反射の現象が見つめられた。またZahl⁽¹⁵⁾によるHg蒸気のNaCl, KCl, KBr, KI表面からの散乱、Zabel⁽¹⁶⁾によるHe, Ar, Ne分子線のNaCl表面からの散乱の研究があるが、これらはいずれも表面現象を物理的観点から研究したものである。

近年になって、宇宙開発の基礎資料として稀薄気体の金属固体表面での挙動の詳細な情報の必要性が生じるとともに、真空技術、表面処理技術の研究の急激な進歩によって中性分子の分子線の作成が可能となり、分子線技術の研究が盛んになり、種々の分子線実験装置が開発されるようになった。気体力学の概念を導入して、Kantrowitz, Grey⁽¹⁷⁾はノズルからの噴流をスキマー(skimmer)で絞ることによって高強度で且つより単色化した中性分子線が得られることを理論的に示し、Kistiakowskyら⁽¹⁸⁾は実験的に確認した。この画期的な分子線技術を用いてDatzら⁽¹⁹⁾, J.N. Smith, Jr.ら⁽²⁰⁾ Hinchenら^{(21) (22)}は、それぞれ独自に実験装置を開発し、種々の金属表面について実験を行なった。また、多くの研究者による気体分子と金属表面の実験とともに、分子線技術の研究もKnuth⁽²³⁾, Andersonら^{(24) (25)}, Scottら⁽²⁶⁾, Parkerら⁽²⁷⁾, Fenn⁽²⁸⁾によって行なわれ、分子線装置に改良が加えられてきた。Hinchenら⁽²⁹⁾, Moranら^{(30) (31)}によって、分子線を細く絞る収束室を除いても性能には大差ないことが確かめられ、現在ではノズル室と試験室よりなる二室式装置が多く用いられている。また分子線の計測技術の研究も多く行なわれ、Fiteら⁽³²⁾は分子線を矩形波に変調することによって、分子の密度、流量、速度分布、平均速度を精度よく測定する飛行時間法(time of flight measurement)を開発した。この変調された分子線(modulate

beam) は Anderson ら⁽³³⁾, Bossel⁽³⁴⁾, Hagena ら⁽³⁵⁾, Fite ら⁽³⁶⁾, 多くの研究者によって、その速度分布が計測された。また変調分子線の開発に伴って、新しい探知方式の研究も盛んになり、速度分布の計測には波形分析器が、平均速度の計測にはロックイン増幅器が用いられ^{(37)~(39)}、Yamamoto ら⁽⁴⁰⁾は金属表面から反射する分子の平均速度を測定し解析を行なった。一方、実験結果の解析の側面から考えれば、入射する分子線中の分子は全て一定速度を持っているかまたは狭い速度範囲に納っている、すなわち単色化されている、のが最も都合がよい。したがって、分子線を単色化する研究も数多く行なわれており、Hastettler ら⁽⁴¹⁾, 小寺ら⁽⁴²⁾は分子線速度選択器 (mechanical velocity selector) を製作し、分子線の速度解析を行い、分子線の速度分布は Maxwell の分子速度分布関数とよく一致することを明らかにした。また、この速度選択器は狭帯域速度分布の分子線を作りだすのにも使われている。

以上のように分子線実験技術および装置の発達によって、気体分子と固体表面の干渉の研究、とくに気体分子の固体表面での反射分布の測定が比較的容易になり、種々の金属表面を用いて実験およびその結果の解析が試みられてきた。

稀薄気体力学、とくに人工衛星のような飛行物体が稀薄気体から受ける抵抗の計算、の基礎資料とする目的で気体分子と固体表面との相互作用の実験が行なわれ始めたのは 1950 年代後半以降である。1957 年、Hurlbut⁽⁴³⁾は多くの工業分野で用いられる材料を選んで、窒素分子線を鉄の研磨された面、アルミニウムの研磨面、研磨されていないガラス面に衝突させ、その反射分布を測定して、ほとんどの固体表面で散乱反射となるが、ガラス表面ではわずかに散乱からずれてくる反射分布を観測し、運動量輸送係数を計算した。この Hurlbut の実験結果を基にして、Schaaf ら^{(44)~(46)}は自由分子流中に於ける平板、円筒、球の抗力および揚力係数を計算した。

その後、気体分子が固体表面に衝突する際、化学反応を伴わない条件を考慮して、分子線にヘリウム、金属表面に多結晶白金表面を選んで、Datz ら⁽⁴⁹⁾は変調分子線を用いて分子線の反射の研究を行ない、表面温度が約 400°C 以上ではその空間分布は葉状反射を示すが、低い表面温度では散乱反射になり、これは表面の汚染によることを示唆した。また Hitchen ら⁽²²⁾⁽⁴⁷⁾は希ガス (He, Ne, Ar) 分子線の多結晶白金表面で反射する分子の空間密度分布の表面温度依存性について研究し、多結晶白金の汚染表面では散乱反射であり、清浄表面では葉状反射を示すことを確認した。また表面温度の上昇に伴ってその葉状反射分布の最大強度角は表面法線の方向へ移動して行くことを明らかにした。多結晶白金表面を加熱する際、かなりの結晶成長が生じていることを見つけ、白金の単結晶表面では鏡面反射に近い分布が得られることを指摘して、単結晶表面を用いた研究を促した。その後、単結晶白金表面に対する研究が多くなり、D.L.Smith ら^{(48)~(51)}は白金単結晶 Pt (

111)面からの稀ガス(He, Ne, Ar, Kr, Xe)の反射を測定すると同時にLEED(Low Energy Electron Diffraction)等により表面結晶構造を調べた結果、白金表面に吸着した炭素が反射分布を広げる原因となっていることを明らかにした。また、Westら⁵²⁾はヘリウム分子線とLEEDを組合せて、白金単結晶Pt(100)面での気体と固体の干渉に対する表面構造の変化の影響について研究し、最大強度は表面に化学吸着した種々の気体(CO, C₂H₂)の構造に強く影響され、結晶表面に吸着した一酸化炭素は反射分子の強度を大きく変えることを明らかにした。白金表面で反射するアルゴン分子線の速度分布の測定はMoranら^{53)~56)}によって詳細になされ、飛行時間法(Time-of-flight measurement)を使って、加熱した白金表面から反射する分子の数流束、運動量、エネルギー流束を反射角の関数として求め、平均速度および平均エネルギーは顕著な角度依存性があることを明らかにした。

白金以外に工業材料として多く用いられるニッケル表面に関する研究も多くの研究者に興味を持たれてきた。J.N.Smith, Jr.⁵⁷⁾らは多結晶ニッケル表面上での水素(H₂)分子線の散乱を質量分析計を用いて実験して、分子線温度および固体表面温度を変化させることによって反射分布の葉状反射の形態は大きく変わることを示唆した。この原因についてJ.N.Smith, Jr.⁵⁸⁾は表面に吸着した炭素汚染物が影響するものと考えて、稀ガス(Ar, Kr, Ne, He)の多結晶ニッケルの加熱面での実験を行なった。その結果C₂H₂雰囲気中で加熱した表面では、表面温度150°~900°Cの範囲では顕著な葉状反射を示すが、150°C以下および900°C以上に於いては散乱反射を示し、これは表面の炭化物の影響であることを明らかにした。Fisherら⁵⁹⁾はアルゴン、窒素の多結晶ニッケルおよびステンレス鋼表面での反射分子の速度を飛行時間法によって測定し、表面温度550~950°Kの範囲で得られた強い葉状反射の形態は反射粒子の速度分布の角度変化を伴うことを明らかにした。D.P.Smith⁶⁰⁾は多結晶ニッケル表面上での低エネルギーの稀ガスイオンの挙動を調べ、反射分布は低エネルギーの散乱分布と高エネルギーのピークを持つことを明らかにした。

超高真空の領域に於て用いられている真空計の壁面や容器壁に蒸着されている金薄膜に対する研究としては、J.N.Smith, Jr.とSaltsburg⁵⁹⁾⁶⁰⁾が清浄な金表面を得るために標的面に金を蒸着すると同時に、ヘリウムおよびアルゴン分子線を衝突させ、その反射原子の空間分布を質量分析計を用いて測定した。その結果、結晶粒子の大きさの微視的観点から表面が粗い多結晶面ではヘリウム、アルゴン両方の分子線はcosine散乱を示し、滑らかな表面ではヘリウム分子線は鏡面反射をし、アルゴン分子線は少し広がった反射分布を示した。これは金とアルゴンの干渉が金とヘリウムの干渉より強いことによると説明している。

分子線結晶成長法 (molecular beam crystal growth 又は molecular beam epitaxy) によって作られた単結晶銀 Ag (111) 面に対しては、Saltsburg ら⁽⁶¹⁾は CH₄, NH₃, He, Ne, Ar, Xe の分子線を衝突させて、NH₃ は最も強く Ag (111) 面と干渉し、その反射分布は散乱反射、Ne は鏡面反射に近い分布、He は本質的な鏡面反射、Ar と Xe はその最大強度を示す角度が鏡面反射角と表面の接線との間にある Super-specular 反射であることを明らかにした。Palmer ら⁽⁶²⁾はヘリウム、水素の同位元素 (³He, ⁴He, H₂, HD, D₂) 分子線を単結晶銀 Ag (111) に衝突させて反射粒子の数密度と流束の空間分布を測定し、反射粒子の平均速度は反射角に対して顕著な依存性を持つことを明らかにした。

フィラメントや高熱源として高真空雰囲気中で多く用いられるタングステン表面に対する研究も多くの研究者によって行なわれている。このタングステンの単結晶面では、金属表面としては珍らしく顕著な回折反射があることが見つけられている。タングステンが高温に耐えることを利用して、J. N. Smith, Jr. ら⁽²⁾⁽⁶³⁾は 2500 °K 以上のタングステン表面での水素分子 (H₂) の反射と解離を質量分析計を用いて測定した。この実験では、高温の標的面から蒸発する水素原子 (H) は cosine 法則に従い、表面で反射する H₂ は葉状反射分布を示し、2500 °K 以上のタングステン表面での H₂ の吸着確率は 0.3 に近づくことを観測した。Yamamoto ら⁽⁶⁴⁾は単結晶タングステン (110) 面での稀ガス (He, Ne, Ar, Kr) の反射の研究をした。表面の汚染物質を熱脱離し、清浄表面を得るために表面温度を 2100 °K に保ち密度分布を測定して、その最大強度の角度は He に対しては鏡面反射角度、Ne, Ar, Kr に対しては鏡面反射角と表面法線の間にある Subspecular であることを観測した。Weinberg ら⁽⁶⁵⁾は炭化物で覆われた単結晶タングステン⁽¹¹⁰⁾面でのヘリウム、重水素分子線の回折現象について観測し、原子線および分子線によって得られた回折格子は電子回折によって決定されたものと一致することを観察した。また Tendulkar ら⁽⁶⁶⁾は単結晶タングステン (112) 面でのヘリウムの反射の研究を行い回折現象を見つけた。これは清浄な金属表面で回折を観察した最初の例である。これらに関連した研究例として、Oostrom⁽⁶⁷⁾による単結晶タングステン表面上の窒素の吸着に関する研究、Shelton ら⁽⁶⁸⁾によるタングステンおよび酸素を吸着したタングステン表面上での Cu, Cr, Be, Ni, Fe, Ti の滞在時間に関する研究などがある。

以上のように金属表面に関する多くの研究がなされている一方、1930年代に盛んになされたハロゲン物質の固体表面に対しても、表面物理的な興味と1960年代以降になって分子線装置の急速な発達相俟って、多くの研究者によって再開されるようになった。Crews⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾はヘリウムおよびアルゴン分子線を劈開した LiF 単結晶面に衝突させて精密な反射分布の測定を行い、ヘリウ

μに対してStern⁽¹³⁾らが報告していた回折効果を確認するとともに鏡面反射の方向にほぼ対称に広く分布した結果を報告した。また、アルゴン分子線の測定では最大強度角が鏡面反射角と表面法線の間にある葉状反射を観測し、この葉状反射分布は鏡面反射と散乱反射との単なる重ね合わせで説明できないことを解析した。O'Keefeら^{(71)~(73)}はLiF(001)面上での³He, ⁴He, H₂, D₂の反射と回折を比較して、強い回折線は劈開した直後の清浄表面でも水蒸気雰囲気中で晒された面でも強度と方向の両方に何らの変化もないと報告した。

気体分子と固体表面の干渉に関する実験では取扱い固体表面が多結晶から単結晶へ、汚染表面から清浄表面へと移ってきたが、これは比較すべき理論の展開の容易さにも原因する。理論的研究も実験による現象論的研究と並行して発展してきている。1930年代の理論的研究では、Lennard-Jonesら^{(74)~(76)}が気体分子と固体表面とのエネルギー交換に量子力学的手法を取り入れ、理論的にはきわめて複雑な表面の温度効果を考慮した。この伝統はGilbeyら^{(77)~(79)}、Beder⁽⁷⁹⁾、Allenら^{(80)~(81)}、Feuer⁽⁸²⁾らに受け継がれているが現段階では実験値との定量的な合致はあまり期待できない。一方、Cabrera⁽⁸³⁾、Zwanzig⁽⁸⁴⁾、McCarrollら^{(85)~(86)}、Goodman^{(87)~(89)}は一次元固体原子の振動論にもとづく理論を展開して熱的適応係数の計算をした。さらにこの理論はGoodman^{(90)~(93)}によって三次元固体原子の振動論まで拡張され回折現象の実験と比較された。一方、簡単な古典力学と統計力学にもとづくLoganら^{(97)~(100)}のHard-Cube(剛性立方体)モデルは非常に単純な仮定から導かれたにもかかわらず多くの実験結果と合致し反響を呼んだ。その後、Loganら⁽¹⁰¹⁾はそのモデルの中に多くの因子を導入したSoft-Cubeモデルを展開し、実験値との詳細は比較検討を行って金属表面で得られる葉状反射分布とよく一致することを報告した。しかしJ.N. Smith, Jrら⁽⁷³⁾は分子線のLiF表面からの散乱実験を行ないSoft-Cubeモデルが散乱の微細構造を正確に予測できないことを指摘した。一方、大型計算機を用いてモンテカルロ法によって計算する分子線散乱の模擬の研究は、Oman^{(102)~(105)}、McClure⁽¹⁰⁶⁾らによって始められ、Lorenzen^{(107)~(111)}は空間分布および速度分布まで求めた。その他、槌田^(112,113)のLiF面上でのHeの回折理論、Chiangら⁽¹¹⁴⁾による汚染表面との高エネルギー気体粒子の干渉の研究、Somorjaiら⁽¹¹⁵⁾の結晶表面上での吸着気体の構造の研究等多くの理論的研究がなされてきている。また藤本ら⁽¹¹⁶⁾は装置の精度誤差によって散乱反射分布にゆがみが生じ葉状反射と見誤る場合のあることを指摘した。

一方、稀薄気体的観点、例えば流動現象を解くに当っては、Boltzmann方程式に対する境界条件を与えるために、固体表面で反射する分子の速度分布関数を簡単に表現することに重要さがある。この観点からNocilla⁽¹¹⁷⁾は固体壁で反射する流束分布の代わりに固体壁からの再放出流で置き換え、二つの因子で簡単に表わすことのできる理論を展開した。Hurlbutら⁽¹¹⁸⁾は実験結果をこの

Nocilla 模型で表わすことによって平板、球、円筒の自由分子流中の揚力係数および抗力係数を計算した。またCook⁽¹¹⁹⁾、Nocilla⁽¹²⁰⁾は人工衛星に働く抗力、揚力は温度、速度、気体成分、気体温度、人工衛星表面の物理的、化学的条件によって変化するとして、抗力と揚力を計算した。分子線法を用いた気体分子の固体表面での反射に関する研究の進展と膨大な実験結果の集積は、Berman⁽¹²¹⁾が後方散乱の存在する場合の稀薄気体の内部流を計算したのをはじめ、多くの研究者によって具体的問題に応用されている。

また、分子線実験法を利用した研究は、単に気体分子の固体表面の挙動に関する現象論的研究や物理的素過程の解明に関する研究にとどまらず、広範囲な工学的諸分野に用いられている。例えばNarusawaら⁽¹²²⁾は水銀表面での水銀蒸気の凝縮係数をこの分子線技術を用いて詳しく調べ、Brackmannら⁽¹²³⁾は低温表面での水素原子、分子の凝縮の研究をした。また種々の巨視的粗さ要素に対してBarkら⁽¹²⁴⁾は A_r 分子線の反射分布の測定を行ない、O'keefe⁽¹²⁵⁾はガラス表面の研磨、ショットブラスト、金メッキした三種類について、Ar.He分子線の反射分布を比較して微視的粗さ要素による影響を調べた。Healy⁽¹²⁶⁾は無秩序な表面粗さの反射分布に対する影響について理論的に考察した。

以上の他に、分子線技術は化学反応を伴う表面現象^(127~129)、吸着現象⁽¹³⁰⁾、分子線結晶成長⁽¹³¹⁾の研究にまでその利用範囲が拡大してきている。さらに最近では、新しい応用分野として、回折現象を利用した走査形分子顕微鏡の開発⁽¹³²⁾や半導体素子の製作に際して理想的な混合比で結晶性の良い薄膜を作製できる分子線蒸着法(MBE, Molecular Beam Epitaxy)^(133~135)の開発が行なわれており、工業的な利用がますます広がって行くものと思われる。

第2章 実験装置と実験方法

2.1 緒言

一般に、気体と固体表面の干渉の研究に用いられる分子線実験装置は、その気体の噴出形体によってノズル型とオープン型に大別される。ノズル型はノズルより真空室中に噴出した気体から分子線を作り出し、主に希ガスや中性分子と固体表面の干渉の実験に用いられる⁽²⁴⁾。オープン型では、オープン（Knudsenセル）で加熱された気体はその熱運動によって小孔から噴出し、その噴流から分子線を作り出すので、主に高温ガスや金属ガスの固体表面での化学反応を伴う干渉の実験に用いられる⁽¹²⁷⁾。

本実験では、高強度ノズル型分子線実験装置を採用したが、この種の実験装置はまだ完成されたものではなく、分子線発生機構や発生された分子線内の分子の速度分布について数多くの研究がなされており^{(39)~(46)}、次のような条件を満たすことが好ましいと考えられている。

- (1) 分子線内の分子の速度分布は単一エネルギー的又は狭い分布幅を持つこと。
- (2) 固体表面から反射した粒子の分布を精度よく検出するために分子線内の数密度を高くし、試験室内の背圧を低くすること。
- (3) 反射粒子の分布測定の観点から固体表面上での分子線の投影面積が点源と見なせる程度に、分子線の直径は小さくしなければならない。
- (4) 高精度の結果を得るためには分子線、標的と検出器の幾何学配置は精度をよくしなければならない。

2.2 実験装置とその排気系

第4章、第5章で述べられる実験に用いた装置はノズル室と試験室からなる二室系装置であり、Kantrowitz と Grey⁽¹⁷⁾ によって提唱された三室系を改良して分子線収束室を省いた装置である。本実験では、狭い速度分布および空間分布、高密度の分子線を得るために超音速ノズルを使用した。このような二室系は三室系と比較してほぼ同じ性能を持つことが Moran ら⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ によって確認されている。この装置の主な構造は、図2-1に示されるように、山本と Stickney⁽¹⁾ および Hinchey と Foley⁽²⁸⁾ によって採用されたものと同じ構造をしている。

壁からのガスの放出量を少なくするために、容器壁は全てステンレス鋼を使用した。試験室およびノズル室は各々6インチ油拡散ポンプ(PFL-06, 日本真空技術社製)によって排気されており、その拡散ポンプの油は、より高い真空度を得るために、シリコン油(SH-705)と取り替えた。各々の油拡散ポンプは高排気速度のメカニカルプースターポンプ(PMB-035, 排気速度 $3450\text{ m}^3/\text{hr}$, 到達圧力 $4 \times 10^{-4}\text{ Torr}$, 日本真空技術社製)と油回転ポンプ(PKS-060, 排気速度 $6000\text{ l}/\text{min}$, 到達圧分 $5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$)に接続し、油拡散ポンプの前段に液体窒素冷却トラップを取り付けることによって、分子線発生状態においても、試験室の圧力は 10^{-8} Torr 台に維持することが出来た。試験室は直径 500 mm 、高さ 460 mm のステンレス鋼製のタンクで、上部には取りはずし可能なフランジが取り付けられている。このフランジの中央部には真空外より上下および回転運動が可能な支柱が伸びており、その支柱に標的を取り付けることができる構造となっている。タンク底の中央部には反射分子束分布の測定に用いられる回転検出器を保持する支持台が取り付けられている。この支持台は、図2-2に示す構造をし、上下、前後および回転運動が可能な三次元微動装置を含んでいて、実験中に真空度を低下することなく容器外より操作することが出来る。この回転運動は歯車付同期電動機(25HGA-A)によって一定速度で廻すことが出来る。このような複雑な貫通部分の他に電力導入端子や真空計のゲージポート等が数多く附属しているにもかかわらず、試験室の圧力は常に 10^{-8} Torr 台に維持することが出来た。

ノズル室は直径 150 mm 、長さ 500 mm のステンレス鋼製の円管で製作され、その先端にはスキマー、オリフィスが配置され、そこで反射された残留気体を排気する室である。ノズル、スキマー、オリフィスの配置を図2-3に示す。ノズルから音速で出た噴流は樽型衝撃波を形成しながら空間

的に広がり、その衝撃波と干渉しないように挿入したスキマーおよびオリフィスの小孔を通過して分子線を形成する。試料気体の供給はノズル室中心部に置かれた管およびノズルによってなされる。試料気体供給装置の詳細を図2-4に示す。ノズルはガラス管を引出して作った喉部直径0.02 mmの先細ノズルである。第3章で述べるように、反射実験での測定結果に含まれる誤差の主な原因は、分子線の太さおよび分子線中心と標的中心の不一致によるので、分子線の直径を可能な限り細くし、その方向を標的中心に向けるためにスキマーの前方に孔径0.5 mmのオリフィスを置いて視準器の役割を与えた。ペローズと覗き窓は分子線、標的および検出器の芯合せを容器外より調整し条件(4)を保証するために設けられたものである。

以上のような準備のもとに得られたアルゴン、窒素の入射分子線の分子数流束(flux)強度の分子線軸に垂直な方向に対する変化の測定結果の例を各々図2-5, 2-6に示す。縦軸は電離真空計の圧力値を示し、横軸は分子線中心軸から測った回転角を示す(図中のスケッチ参照)。分子線の幅 $\Delta\theta$ は分子数流束強度が最大値の半分である点の角度幅と定義したものである。ノズル上流淀み圧力が500 Torrの場合に得られた分子線の幅は $\Delta\theta = 5^\circ$ であった。これはオリフィス、標的、検出器の配置から計算すると直径2.6 mm、広がり角 $48'$ に相当し、標的上で直径2.2 mmの分子線であるので、検出器の回転半径に対する分子線直径の比は0.07であり、観測された分子線は反射実験の標的上で点源と見なすことができ、条件(3)を満たす。

2.3 検出系

第4章、第5章で述べる実験に用いる検出器はノッチング型電離真空計(WIN-G₁, 日本真空技術社製)である。この検出器は淀み型測定子であり、図2-7に示すように、ガラス外皮に直径18 mmのガラス管をつけ、その口は分解能を良くし、別の検出器で測定された背圧との差を大きくするために、直径2 mmに絞られている。また、このガラス管は鶴の首状にされているので、検出器は標的やノズル室との隔壁に衝突することなく標的中心の周りを $-180^\circ \sim 180^\circ$ の範囲に互って回転することが出来る。この実験では、分子線中の分子数密度は低く、検出器入口では自由分子流条件が成り立つと見なすことが出来るので、検出器の圧力測定は次式によって分子数流束に関係づけることが出来る。⁽²⁾

$$I = n\bar{v} = \frac{K(P_d - P_b)}{\alpha\sqrt{2\pi mkT_d}} \quad (\text{分子数}/s \cdot cm^2) \quad (2.1)$$

ここで n は測定点に於ける分子数密度、 \bar{v} はその平均分子速度、 K は検出器の形状と寸法によって決定されるクラウジング係数、 α は気体の種類によって決定される比感度係数である。本実験に用いた電離真空計 (GI-N₃, 日本真空技術社製) は乾燥空気によって校正されており、アルゴンや窒素の場合表 2-1 に示す比感度係数 α によって補正する。 P_d は検出器内の圧力、 P_b は真空室内の背圧であり、 $(P_d - P_b)$ は検出器に流入した分子によって引き起こされる圧力上昇である。 m は測定している分子の質量、 k はボルツマン定数を表わす。上式に於いて、 α 、 T_d 、 K を厳密に決定することは困難であるので、その分子数流束の絶対値を決定することは出来ない。しかしながら、同一気体を同一検出器で測定する場合には、 α 、 K は一定であり、検出器内の温度 T_d も一定と見なすことが出来る。したがって反射分子の分子数流束強度は表面に入射する分子数流束強度に対する比として相対的に表わした方が都合がよい。実際の反射実験の測定に対しては、表面で反射して検出器に流入する分子によって引き起される検出器内の圧力上昇は非常に小さく表面に入射する分子線による圧力上昇の $1/100$ 以下、すなわち最大でも 10^{-3} Torr 程度である。それゆえに検出される信号は背圧と同程度のオーダーの圧力であり、背圧の揺れの中に埋もれてしまうので測定結果に含まれる不確定性は非常に大きい。本実験ではこの背圧変動のような雑音を分離するため二重検出系 (Dual Detector System) を採用した。二重検出装置のブロックダイアグラムを図 2-8 に示す。この二重検出系は検出器内の圧力上昇 $(P_d - P_b)$ を差動増幅器で増幅し、記録計に記録する。

2.4 標 的

気体と固体表面の干渉の研究に用いられる固体表面は、その表面の清浄化に細心の注意が払われている^(19,56)。本実験では、表面に付着している汚染物質を取り除くために加熱法を用いた。第 4 章で述べる白金表面上での気体の挙動実験に用いた標的の外観図を図 2-9 に示す。白金標的は直径 15 mm 、厚さ 1 mm の円板形状をした市販品であり、ステンレス製の保持器に保持されている。表面温度を変化させるために、裏面にはうず巻状ヒーターが取り付けられ表面温度を常温から 700°C まで上昇させることができ、表面温度の測定は表面上部にスポット溶接された白金-白金コバルト熱電対によってなされる。ヒーターへの電力供給は真空容器外に置かれた直流電源によって連続的に変化させることが出来る。この直流電源の回路図を図 2-10 に示す。

第 5 章で述べるニッケル表面上での気体の挙動実験に用いられた標的の外観図は図 2-11 に示されている。標的は厚さ 0.2 mm の多結晶ニッケル薄板から作られた直径 20 mm 、深さ 10 mm のドラ

ム状をなしている。そのドラムは支持棒を介して熱および電気絶縁のためにガラスホルダーに取付けられている。標的の表面温度の測定はクロメル-アルメル熱電対によってなされる。これらの標的は、図 2-12 に示す標的移動装置に取り付けられ、入射分子線の流束測定に際しては、標的が上方へ上げられることによって入射分子線は直接検出器によって受けられる。反射分布の測定に際しては、標的はその中央に入射分子線が衝突するように下げられ、任意な入射角を得るために、その表面上に中心軸をおいて回転される。

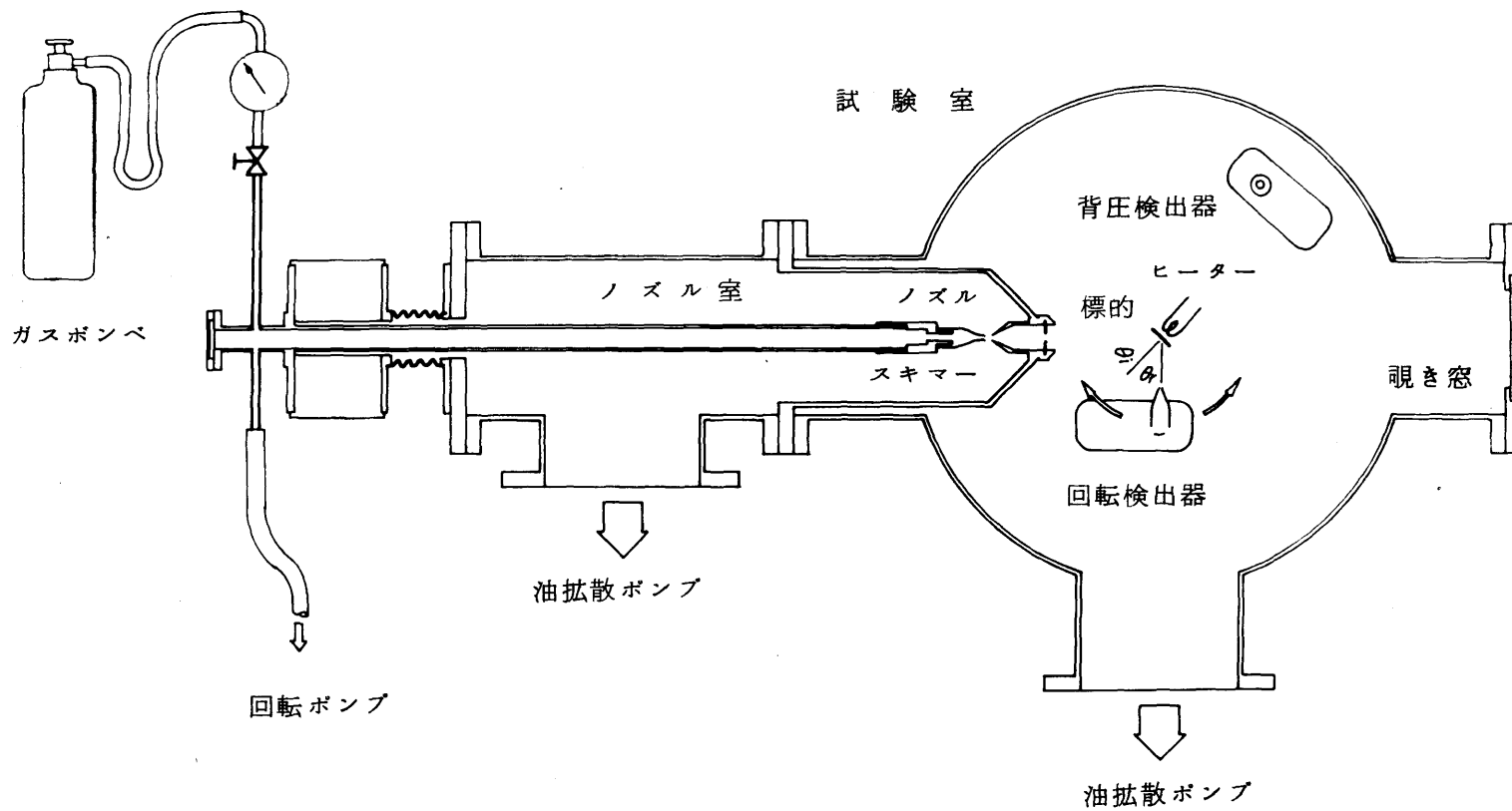


図2-1 分子線実験装置

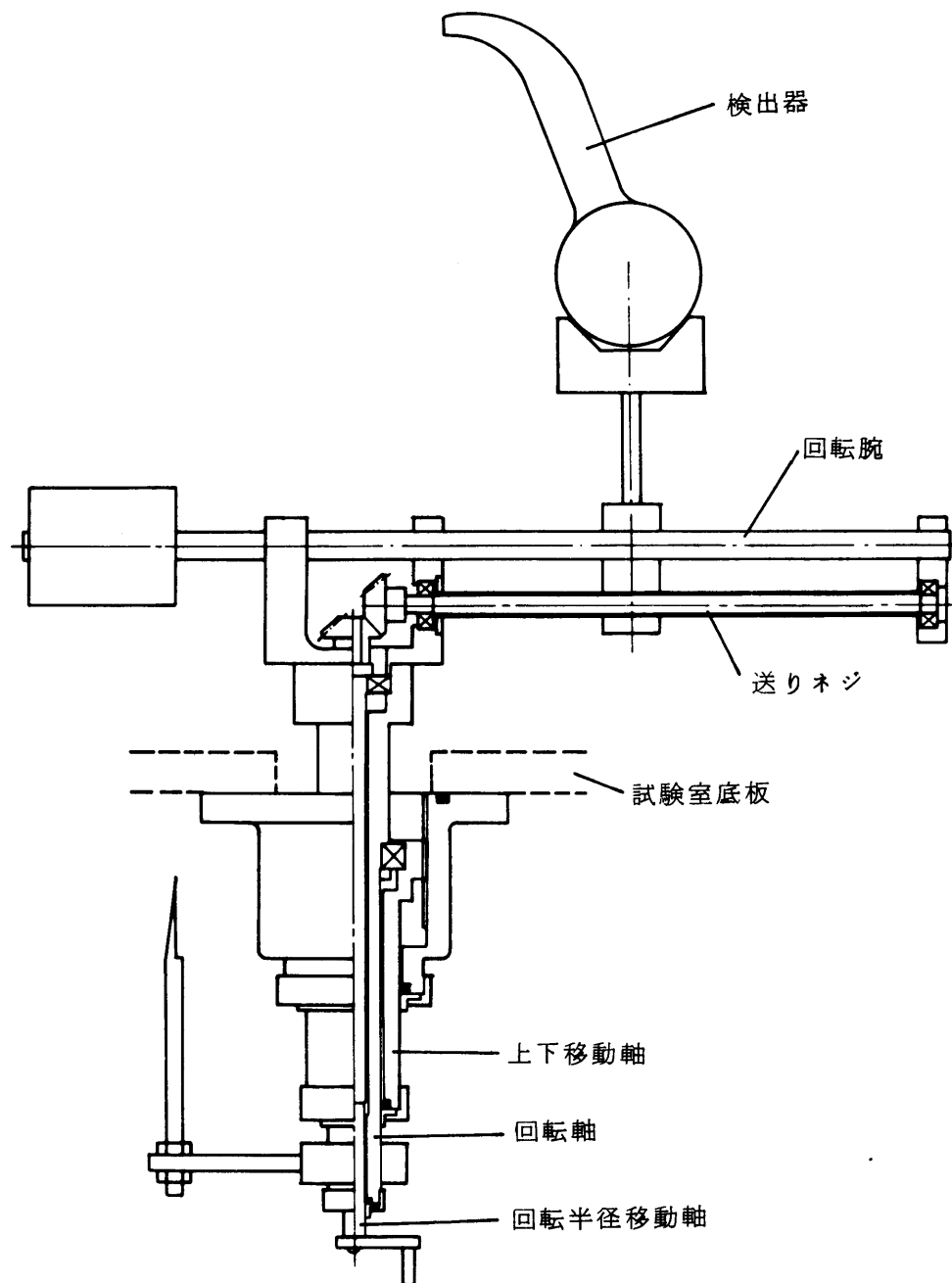


図 2 - 2 回転検出器支持台

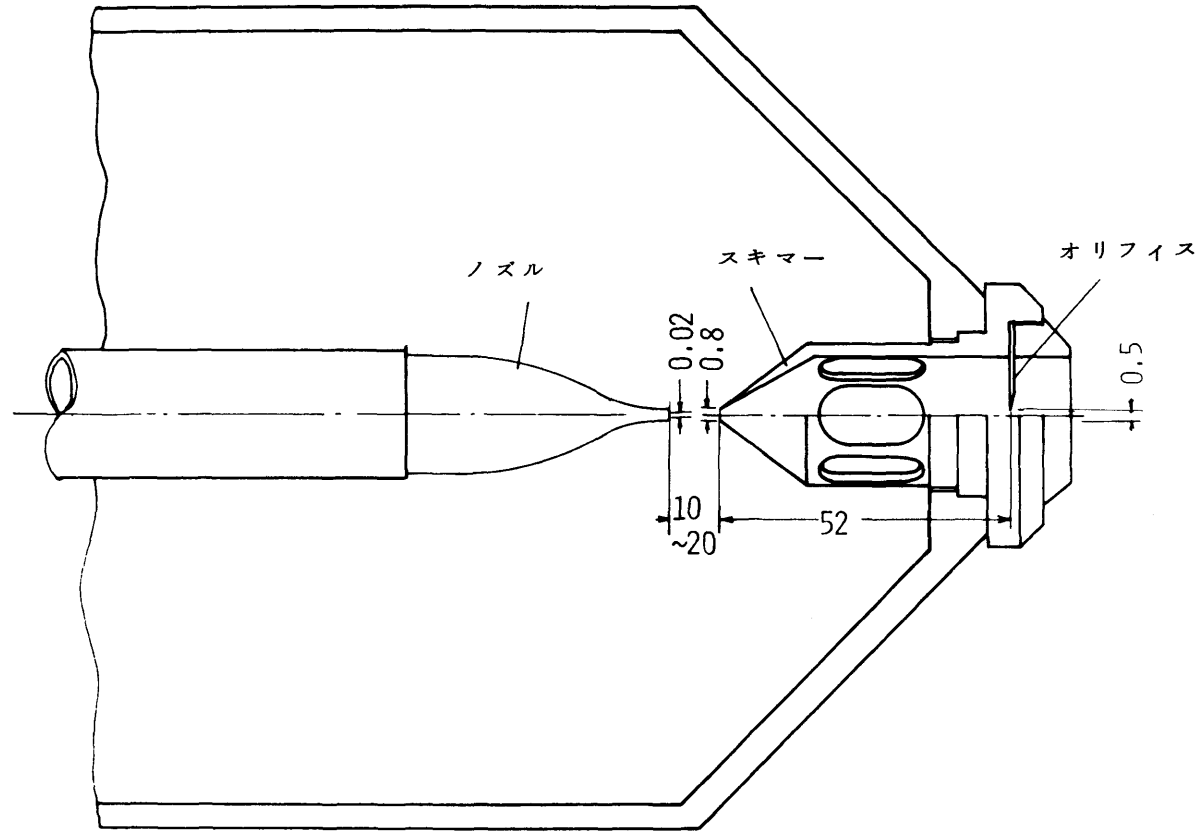


図 2 - 3 ノズル、スキマー、オリフィス配置図

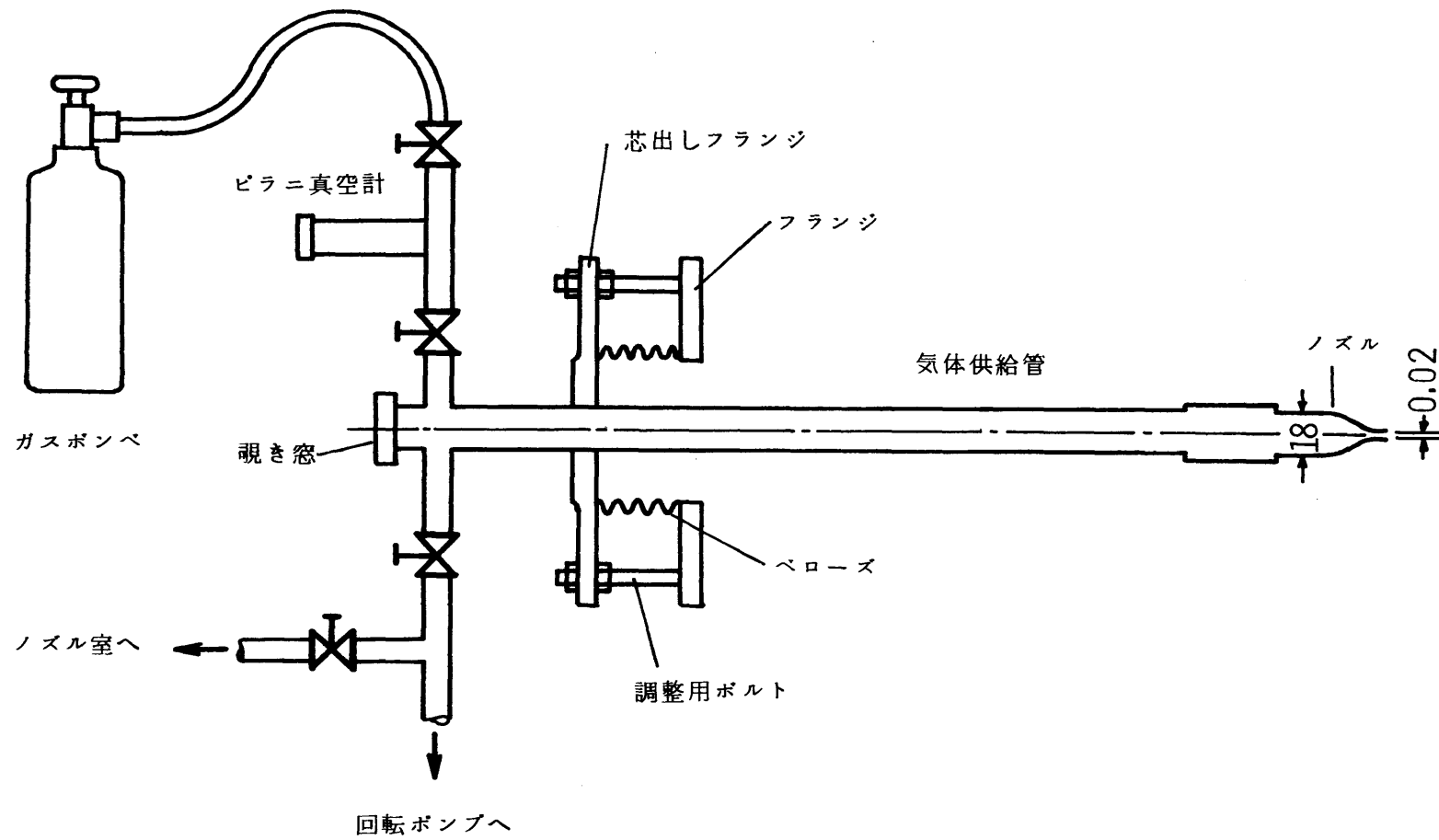


図 2 - 4 試料気体供給装置

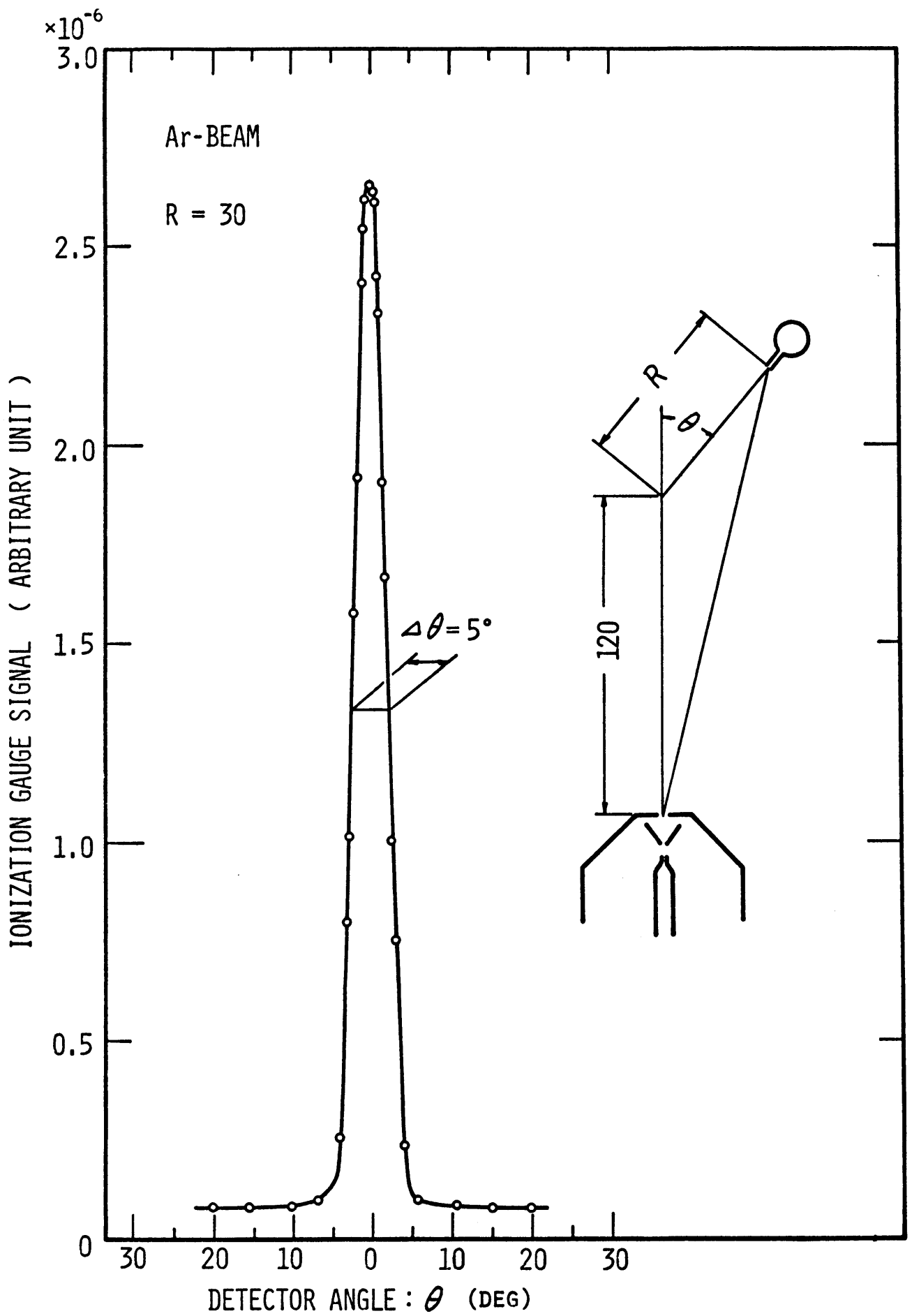


图 2 - 5 入射分子線流束分布

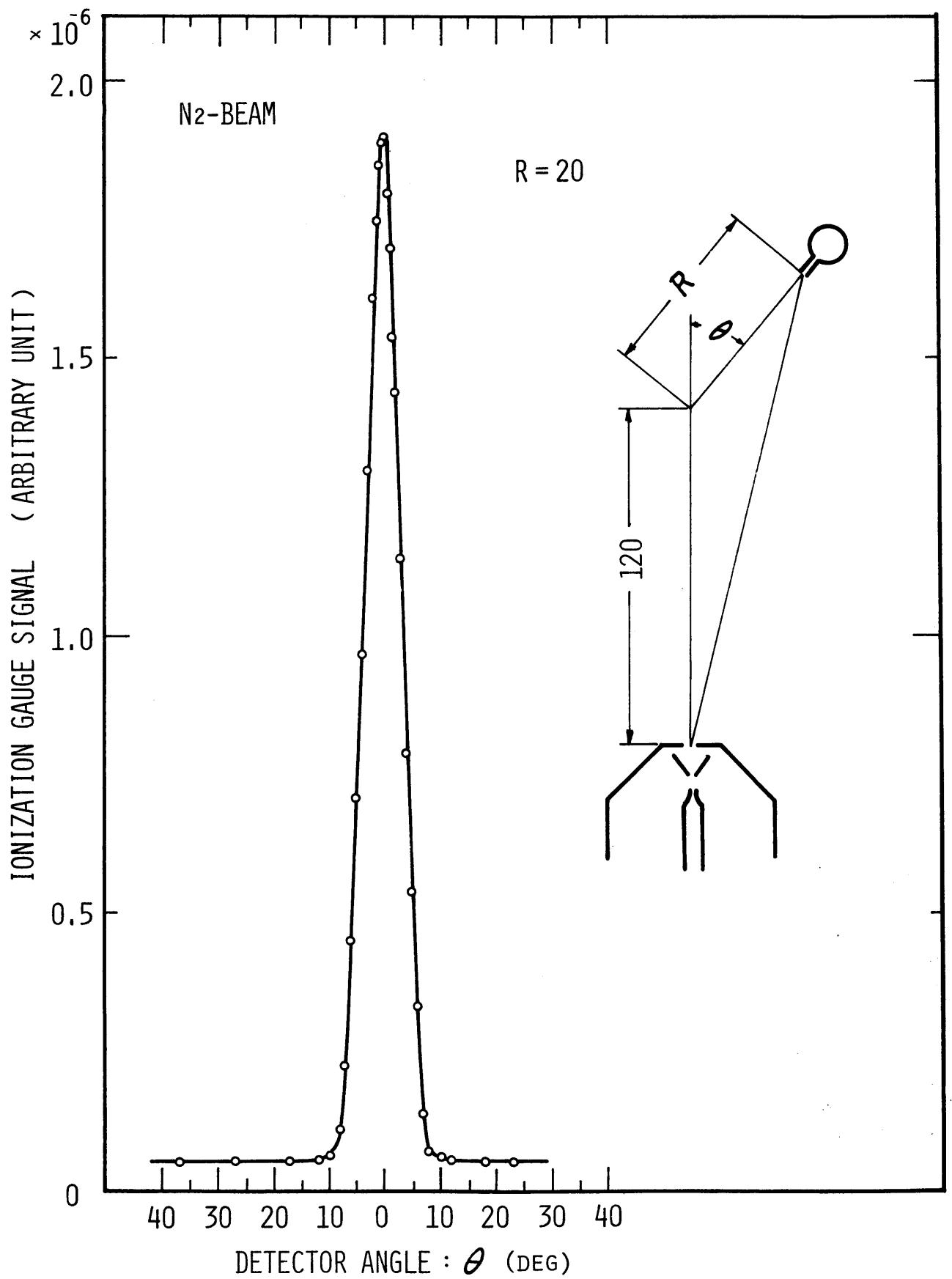


图 2-6 入射分子线流束分布

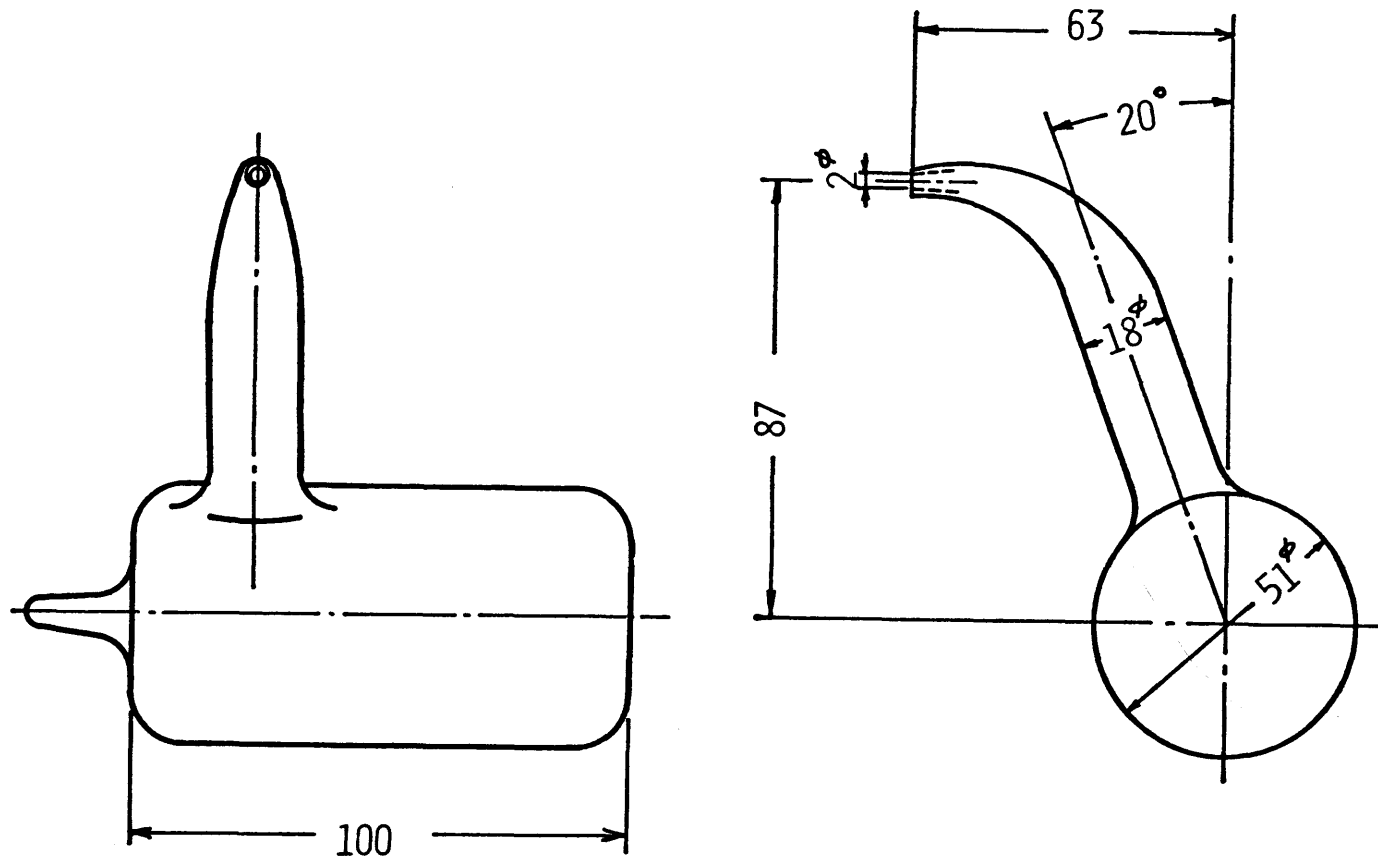


图 2 - 7 闭管式检出器外形图

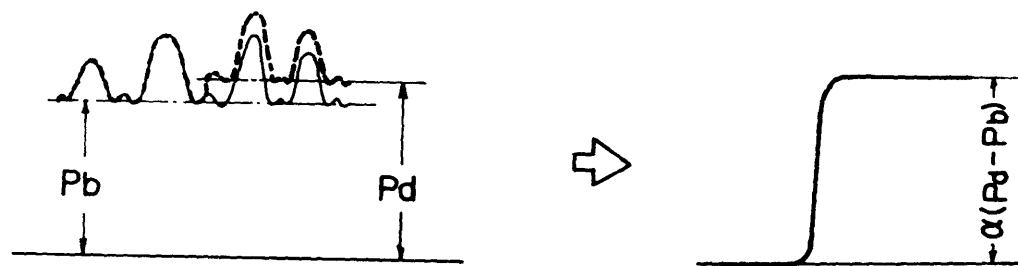
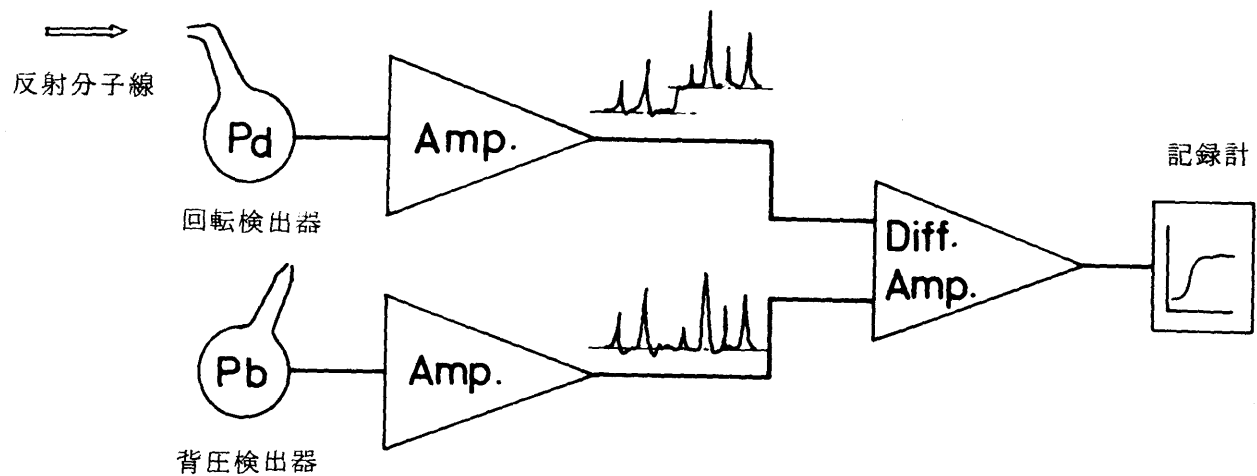


図 2 - 8 二重検出装置

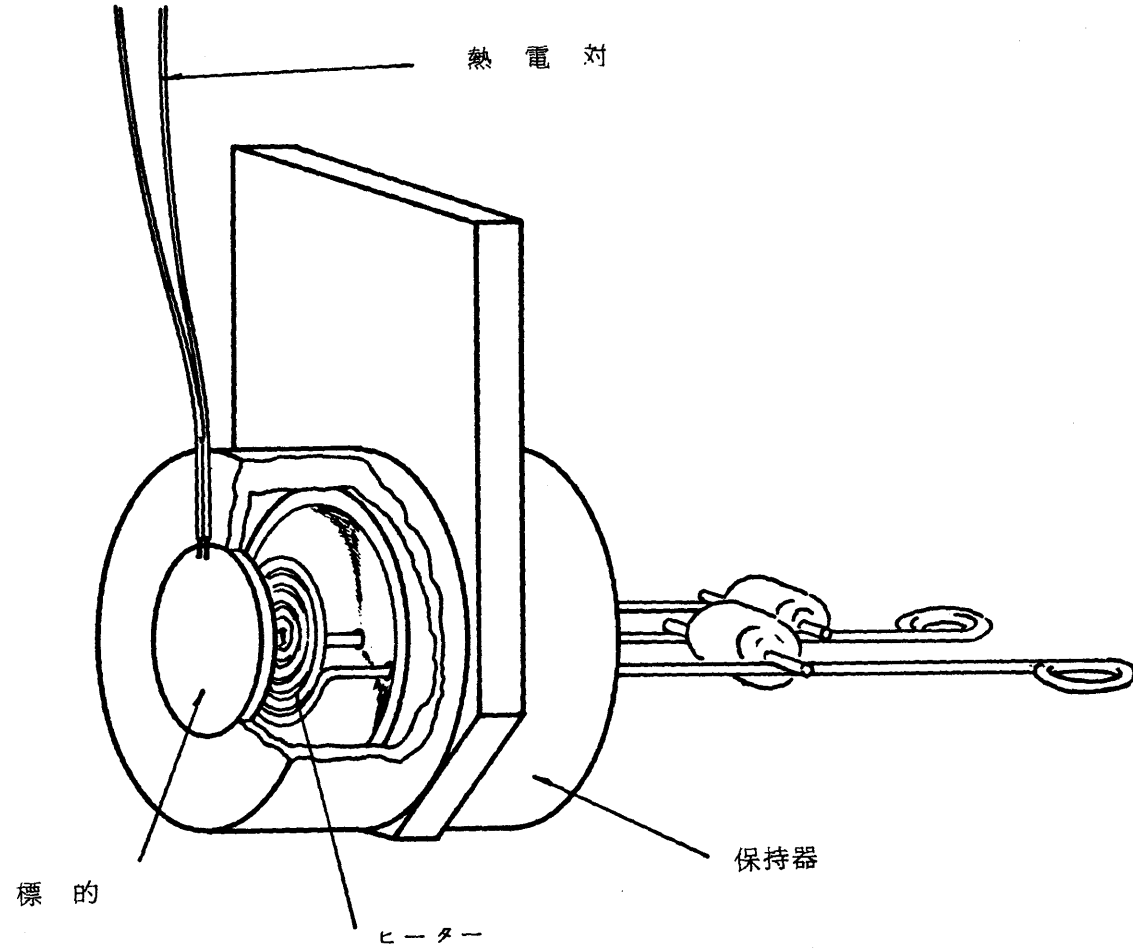


図2-9 多結晶白金標的

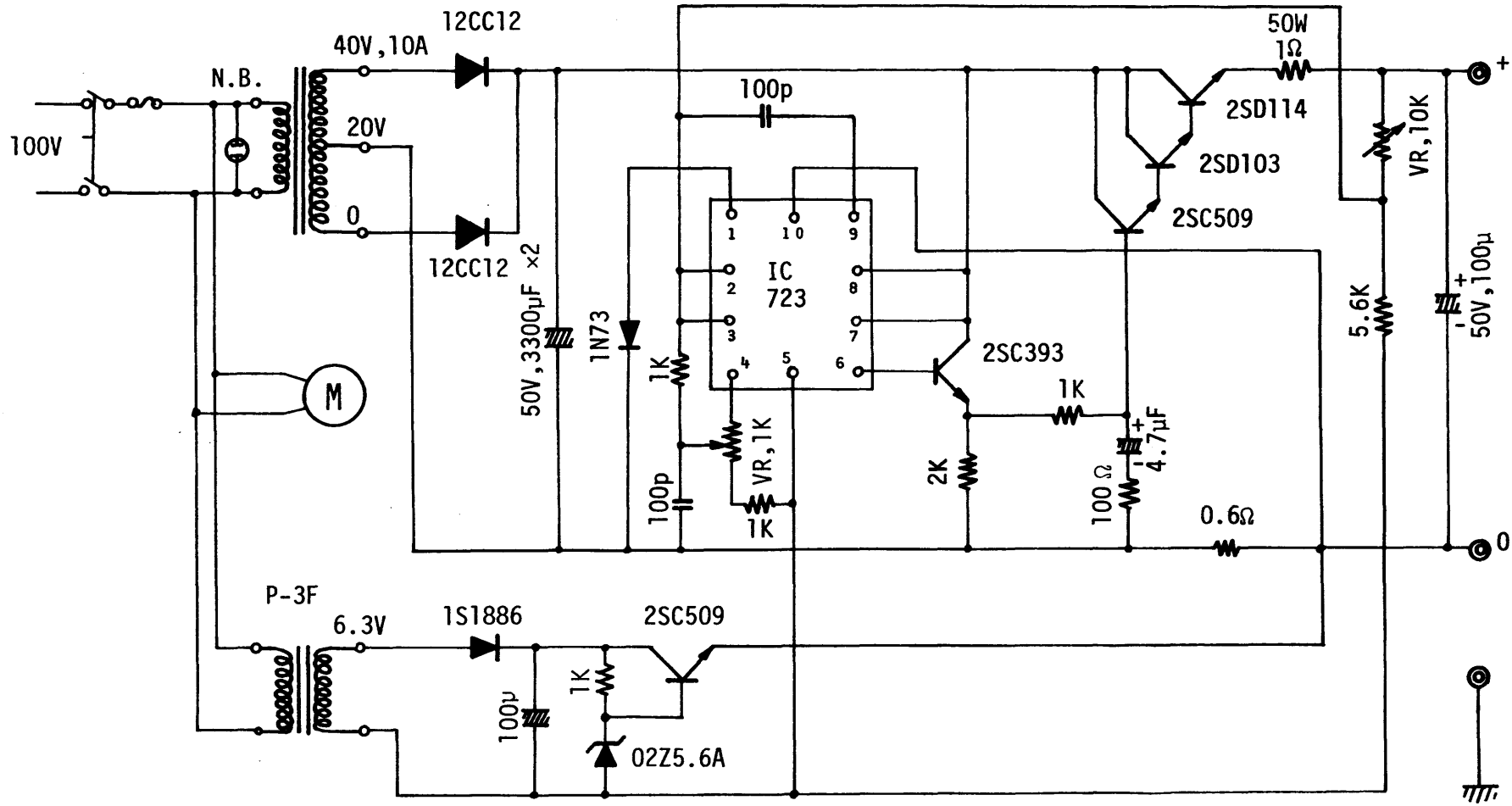


图 2-10 100W 直流安定化电源回路图

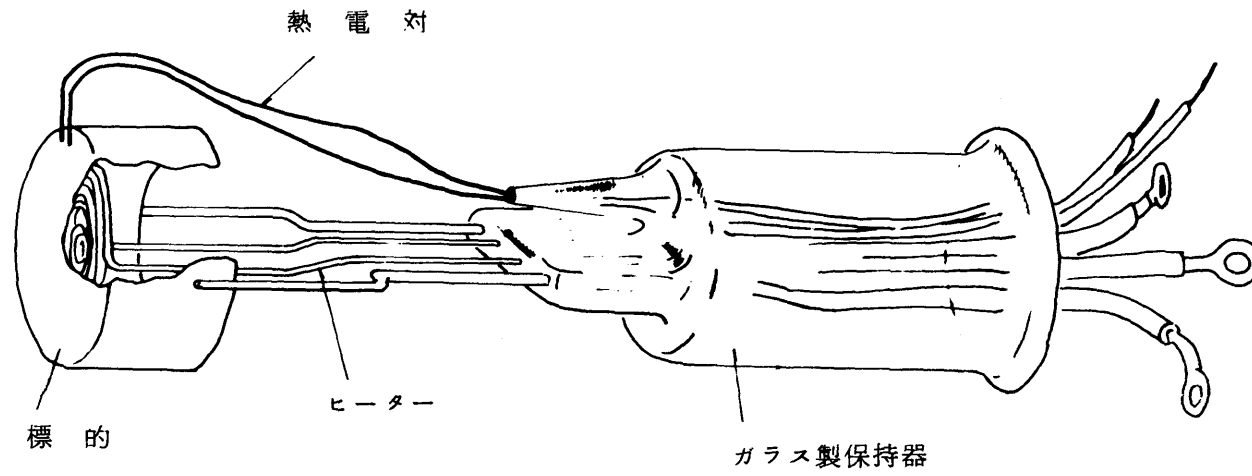


図 2 - 1 1 多結晶ニッケル標的

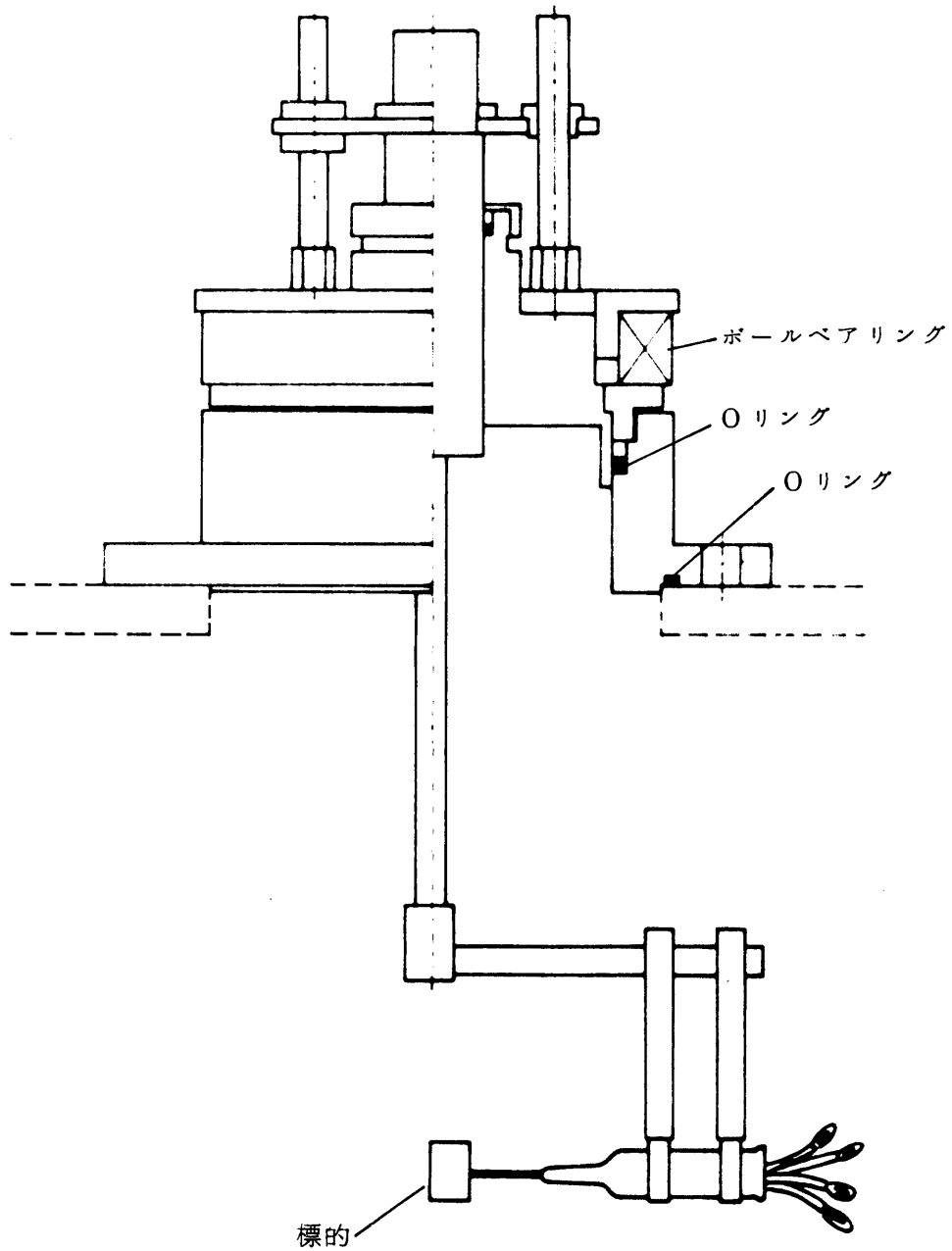


図 2 - 1 2 標 的 移 動 装 置

表2-1 比感度係数

ガスの種類	比感度係数 : α
乾燥空気	1
窒素	1.05
アルゴン	1.38
ヘリウム	0.15
水素	0.45

第3章 固体表面からの分子線の反射分布のゆがみ⁽¹¹⁶⁾

3.1 緒言

気体と固体の干渉の研究に於いて、分子線を用いる実験方法はその微視的過程の最も詳細な情報を与えることから重要視されている。多くの分子線実験の結果は固体表面上での分子の散乱反射が干渉の基本形態の一つであることを確認している。一方、最近の実験結果は鏡面反射も含めて葉状反射分布が多くの場合に観測されたことを示している。これらの反射形態とは別に、本実験の予備実験や他の研究者の初期の実験では、反射分布の最大強度の位置が入射分子線と同じ側にある後方反射 (back scattering) の例も見つけられている。また O'Keefe と Palmer⁽¹²⁵⁾ はショットブラストされ金メッキされた表面 (Shot blasted and gold blacked surfaces) では後方反射があることを報告しているが、この結果は表面の巨視的な粗さによるもので、平滑な表面で得られた結果と異なっていると思われる。

Logan と Stickney^(97~100) は今までの実験結果と定性的によく一致する Hard-Cube 理論を提唱した。この理論に従えば後方反射の可能性はなく、また直感的にも予想されることである。したがって平滑な表面で生じる後方反射は測定時のなんらかの誤差によって生じると考えられる。

分子線法を用いる気体と固体の干渉の実験では、入射角 θ_i の分子線は標的表面の一点で反射し、反射分子の分布は反射角 θ_r の関数として測定される (図 3-1)。

このような測定に際して、実験結果の誤差は次の理由によって生じると考えられる。

- (1) 反射する分子以外の分子による信号。
- (2) 検出器入口の口径の大きさによるもの。
- (3) 入射分子線の直径によるもの。
- (4) 幾何学的不正確さによるもの。すなわち検出器の回転中心と標的上での分子線の入射する点との不一致によるもの。

(1)に起因する誤差は試験室の真空度を高めることによって取り除かれる。また変調分子線技術^(33,39)は雑音の中から信号のみを取り出すのに有効である。原因(2)の影響は検出器口径の全体に亘って信号を積分するので、信号の分解能を減じる。しかしながらこの分解能は検出器の回転半径を増加することによって改善することができる。しかしこれはまた信号の強度を損うことでもある。それ故この半径の最適値は必要な検出器の分解能を考慮することによって選択することができる。

原因(3)と(4)がこの章で解析され、反射分布のゆがみは完全な散乱反射の場合のみについて計算される。

3.2 入射分子線の直径の影響

標的表面に衝突する分子は表面温度と完全に適応し、表面温度に相当するMaxwellの速度分布を持って反射すると仮定する。この場合には反射分子の流束強度は cosine 法則に従って分布する。すなわち表面要素 dA_T から反射し、表面法線と角 θ_r をなす方向の立体角 $d\omega$ へ入る分子の流束は次式によって与えられる。

$$dI = i dA_T = \frac{N_i}{\pi A_T} \cos \theta_r d\omega dA_T \quad (3-1)$$

ここで N_i は単位時間に標的上に入射する分子の数であり、 A_T は標的上に分子線が衝突している面積である。

もし入射分子線の直径が検出器の回転半径に比較して無視できる程小さいならば検出される信号は cosine 法則に従って分布する。しかしながら分子線の直径が大きい時には、検出器信号は標的上での分子線の衝突断面積に互って (3-1) 式を積分した値に対応する。これは標的面上での分子線スポットの長径が $1/\cos \theta_i$ に比例するので、入射角が 90° に近い場合には、よく絞られた分子線に対してさえこの影響が顕著になることが明らかである。

分子線の衝突断面積に互っての (3-1) 式の積分は二次元的な反射を仮定することによって計算することができる。図 3-2 に於いて標的上 x 点での要素 dx から反射する分子は次式の流束強度を持つ。

$$dI = \frac{N_i}{\pi A_T} \cos \alpha d\omega dx \quad (3-2)$$

ここで α は表面法線と直線 XB との間の角度である。この系の幾何学的配置を考慮し、検出器の口は検出器の回転中心が入射分子線の中心線と一致する点 O を向いていることを考えると次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} d\omega &= \frac{dA \cos(\theta_r - \alpha)}{r^2}, \\ \cos \alpha &= \frac{r_0}{r} \cos \theta_r, \\ \cos(\theta_r - \alpha) &= \frac{r_0 - x \sin \theta_r}{r}, \\ r^2 &= r_0^2 - 2 r_0 x \sin \theta_r + x^2, \end{aligned} \quad (3-3)$$

ここで dA は検出器入口の直径である。

(3-3)式を(3-2)式に代入し、衝突断面積に亙ってxに関して積分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 I(\theta_r) &= \frac{N_i dA}{\pi A_T} \int_{-\frac{d}{2\cos\theta_i}}^{\frac{d}{2\cos\theta_i}} \frac{r_0^2 \cos\theta_r - x r_0 \cos\theta_r \sin\theta_r}{(x^2 - 2r_0 x \sin\theta_r + r_0^2)^2} dx \\
 &= \left(\frac{N_i dA}{\pi r_0^2} \right) \frac{1}{4D} \left\{ \frac{D \cos\theta_r}{D^2 - 2D \sin\theta_r + 1} + \frac{D \cos\theta_r}{D^2 + 2D \sin\theta_r + 1} \right. \\
 &\quad \left. + \tan^{-1} \left(\frac{D - \sin\theta_r}{\cos\theta_r} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{D + \sin\theta_r}{\cos\theta_r} \right) \right\} \quad (3-4)
 \end{aligned}$$

ここで $D = d / (2r_0 \cos\theta_i)$ は検出器の回転半径に対する衝突断面の長径の比である。Dが0に近づくに従って、 $d\omega = dA / r_0^2$ を考慮すると、(3-4)式は(3-1)式と一致する。これは $d / r_0 \ll 1$ の時、分子線直径の影響は無視できるという事実と一致する。図3-3は、Dの種々の値に対して、 $N_i dA / (\pi r_0^2)$ で無次元化された反射分子の強度分布を示す。Dが0.4より大きい時、図中実線の円で表わされる理想的な分布からのゆがみが顕著になる。従って分子線が表面の接線に近い角度 (glancing angle) で入射するときそのゆがみを小さくするためには、入射分子線は可能な限り細くするか、検出器の回転半径は、検出器の感度を考慮に入れて、可能な限り大きくしなければならない。

3.3 幾何学的不正確さの影響

普通の分子線装置に於いては、図2-1に示されるように、適当な入射角 θ_i と反射角 θ_r を与えるために、標的と検出器はそれぞれ別の軸によって回転される。このように回転を別々にすることは検出器の回転中心と分子線の標的上での衝突点の幾何学的不一致を引き起こす原因となる。

この節では、分子線直径の影響と幾何学的不正確さの影響を同時に考慮して反射分布のゆがみを考察する。ここで再び標的上での完全な散乱反射を仮定する。二次元の状態では、幾何学的不正確さは、検出器の回転中心Oからのずれ量を示すパラメーター t によって表わさせる(図3-4)。したがってもし分子線がO点に向けられているならば、入射分子線の中心線は点Oでなく点Pで標的面と衝突する。図3-4に示される幾何学的関係を使えば、

$$d\omega = \frac{\cos(\alpha - \theta_r) dA}{r^2},$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta}{\left\{ \cos^2 \beta + \left(\sin \beta - \frac{x}{r_1} \right)^2 \right\}^{1/2}}, \quad (3-5)$$

$$\cos(\alpha - \theta_r) = \frac{\cos(\beta - \theta_r) - \frac{x}{r_1} \sin \theta_r}{\left\{ \cos^2 \beta + \left(\sin \beta - \frac{x}{r_1} \right)^2 \right\}^{1/2}},$$

$$\frac{r}{r_1} = \left\{ 1 + \left(\frac{x}{r_1} \right)^2 - 2 \frac{x}{r_1} \sin \beta \right\}^{1/2}$$

反射分子の流束強度分布は(3-4)式のように積分することによって得られる。

$$I(\theta_r) = \frac{N_i dA}{\pi A_T} \int_{-d/2 \cos \theta_i}^{d/2 \cos \theta_i} \frac{\cos \beta \left\{ \cos(\beta - \theta_r) - \frac{x}{r_1} \sin \theta_r \right\}}{\left\{ 1 + \left(\frac{x}{r_1} \right)^2 - 2 \frac{x}{r_1} \sin \beta \right\}^2} dx \quad (3-6)$$

$$= \frac{N_i dA}{\pi r_0^2} \frac{1}{4D} \frac{\cos \theta_r}{\frac{r_1}{r_0} \cos \beta} \left[\frac{\cos \beta \left\{ D \frac{r_0}{r_1} - \frac{\sin(\theta_r - \beta)}{\cos \theta_r} \right\}}{\left\{ \left(D \frac{r_0}{r_1} \right)^2 - 2D \frac{r_0}{r_1} \sin \theta_r + 1 \right\}} \right.$$

$$\left. + \frac{\cos \beta \left\{ D \frac{r_0}{r_1} + \frac{\sin(\theta_r - \beta)}{\cos \theta_r} \right\}}{\left\{ \left(D \frac{r_0}{r_1} \right)^2 + 2D \frac{r_0}{r_1} \sin \theta_r + 1 \right\}} + \tan^{-1} \left\{ \frac{D \frac{r_0}{r_1} - \sin \beta}{\cos \beta} \right\} + \tan^{-1} \left\{ \frac{D \frac{r_0}{r_1} + \sin \beta}{\cos \beta} \right\} \right],$$

ここで

$$\cos \beta = \frac{\cos \theta_r - \frac{t}{r_0}}{\left\{ \left(\cos \theta_r - \frac{t}{r_0} \right)^2 + \left(\sin \theta_r + \frac{t}{r_0} \tan \theta_i \right)^2 \right\}^{1/2}},$$

$$\sin \beta = \frac{\sin \theta_r + \frac{t}{r_0} \tan \theta_i}{\left\{ \left(\cos \theta_r - \frac{t}{r_0} \right)^2 + \left(\sin \theta_r + \frac{t}{r_0} \tan \theta_i \right)^2 \right\}^{1/2}},$$

$$\sin(\theta_r - \beta) = -\frac{\frac{t}{r_0} (\sin \theta_r + \cos \theta_r \tan \theta_i)}{\left\{ \left(\cos \theta_r - \frac{t}{r_0} \right)^2 + \left(\sin \theta_r + \frac{t}{r_0} \tan \theta_i \right)^2 \right\}^{1/2}},$$

$$\frac{r_1}{r_0} = \left\{ 1 + \left(\frac{t}{r_0} \frac{1}{\cos \theta_i} \right)^2 - 2 \frac{t}{r_0} (\cos \theta_r - \sin \theta_r \tan \theta_i) \right\}^{1/2}$$

(3 - 7)

$d/r_0 = 0.05$ に対する (3 - 6) 式の計算結果が入射角 $\theta_i = 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 85^\circ$ に対して各々図 3 - 5 (a) ~ 3 - 5 (d) に示されている。これらの図から分布のゆがみは t/r_0 と θ_i が増加するに従って顕著になることが明らかである。入射角が 90° に近い時は、 t/r_0 が非常に小さい場合でも充分注意しなければならない。

実際の例として、劈開した単結晶面 $\text{LiF}(100)$ 上でのアルゴン分子線の実験結果を図 3 - 6 に示す。正確な配置、すなわち $t/r_0 = 0$ の場合、反射分子の最大強度に対応する角度は約 10° であり前方反射を示していることが明らかである。一方、前方へ偏位した標的すなわち $t/r_0 = 0.008$ の時その角度は -12° になり後方反射を示している。

研磨した LiF 面でのアルゴン分子線に対する反射分布を図 3 - 7 (a) に示し、 $d/r_0 = 0.10$, $t/r_0 = 0.08$ の時 (3 - 6) 式によって計算される分布を図 3 - 7 (b) に示す。この図から実験結果はこの数値計算と定性的に一致することが明らかである。この後方反射の分布は、分子線の直径によるゆがみは表面法線に関して対称であることを考慮すれば、装置の組立ての不正確さに帰因するものと考えられる。

3.4 結 言

この章では、分子線法を用いた実験で得られた反射分布が標的上で分子線の衝突断面積の大きさと装置の組立ての不正確さによってゆがめられることを指摘した。支配するパラメーターは d/r_0 と t/r_0 である。これらの影響は分子線が 90° に近い入射角で入射する時に大きくなる。ここでは入射分子線は検出器の回転中心に正確に向けられていると仮定したが、この不一致にも注意しなければならない。しかし本研究に用いた実験装置では、入射分子線の測定は標的を移動することによって分子線の中心線上に置かれた検出器によって可能になるので、この入射分子線の方向性は容易に修正することができる。

この解析では二次元反射のみを議論してきたが、実際の実験では三次元的な影響を考慮しなければならない。また反射分布のゆがみは完全な散乱反射分布のみについて考察したが葉状反射の分布についても同様な計算を行なう必要がある。

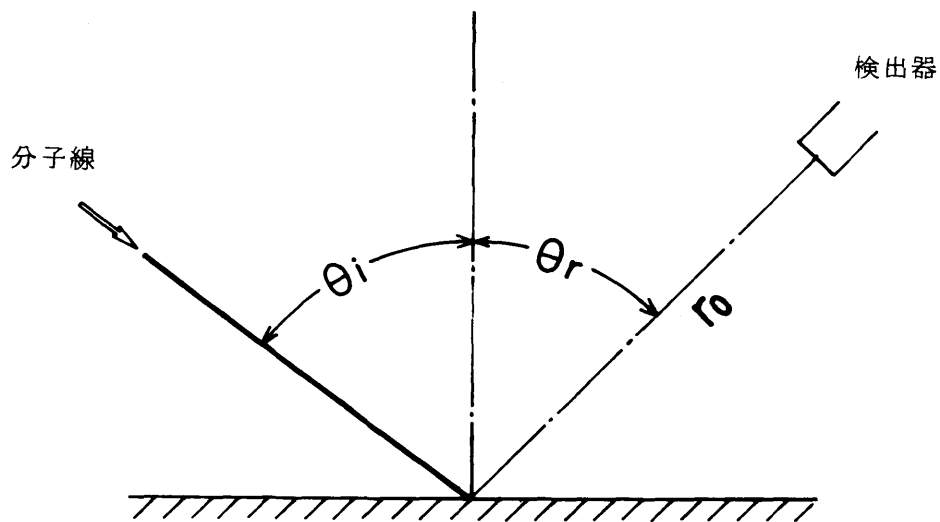


図 3 - 1 分子線、標的、検出器

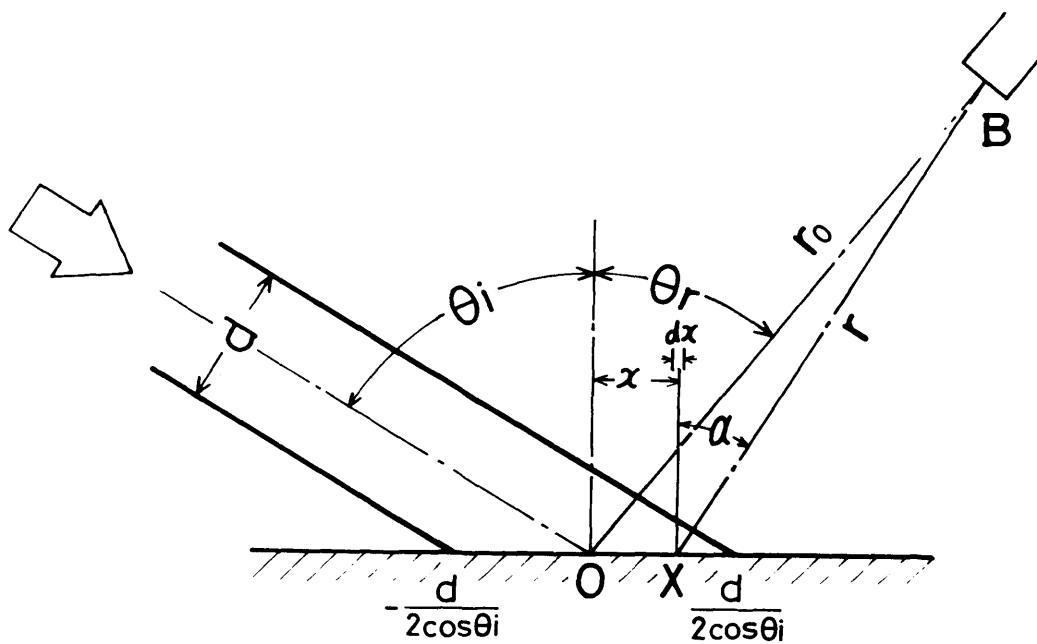


図 3 - 2 有限直径入射分子線の配置図

$d/r_0 \backslash \theta$	45°	60°	75°	85°
0.05	0.04	0.05	0.10	0.29
0.10	0.07	0.10	0.19	0.57
0.15	0.11	0.15	0.29	0.86
0.20	0.14	0.20	0.38	1.15

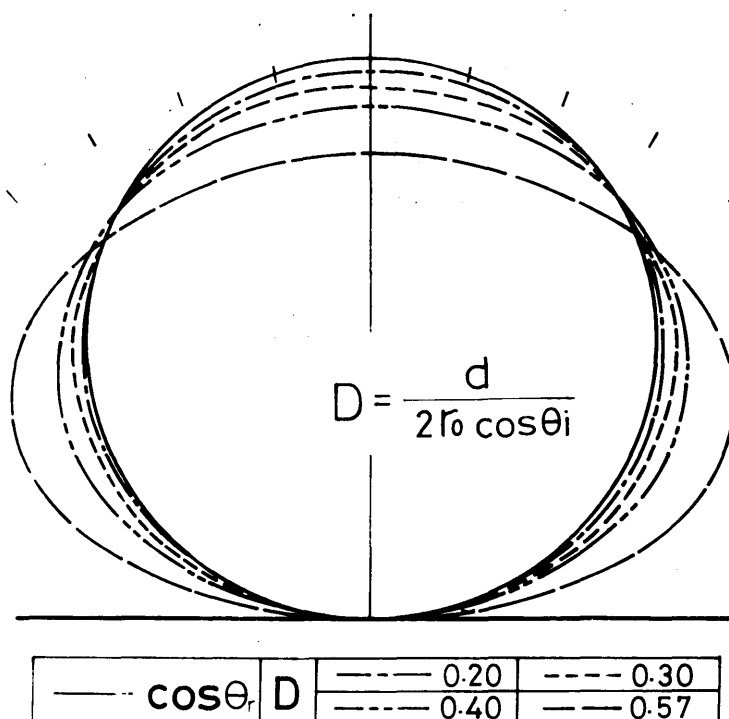


図 3 - 3 反射分布に対する入射分子線の直径の影響

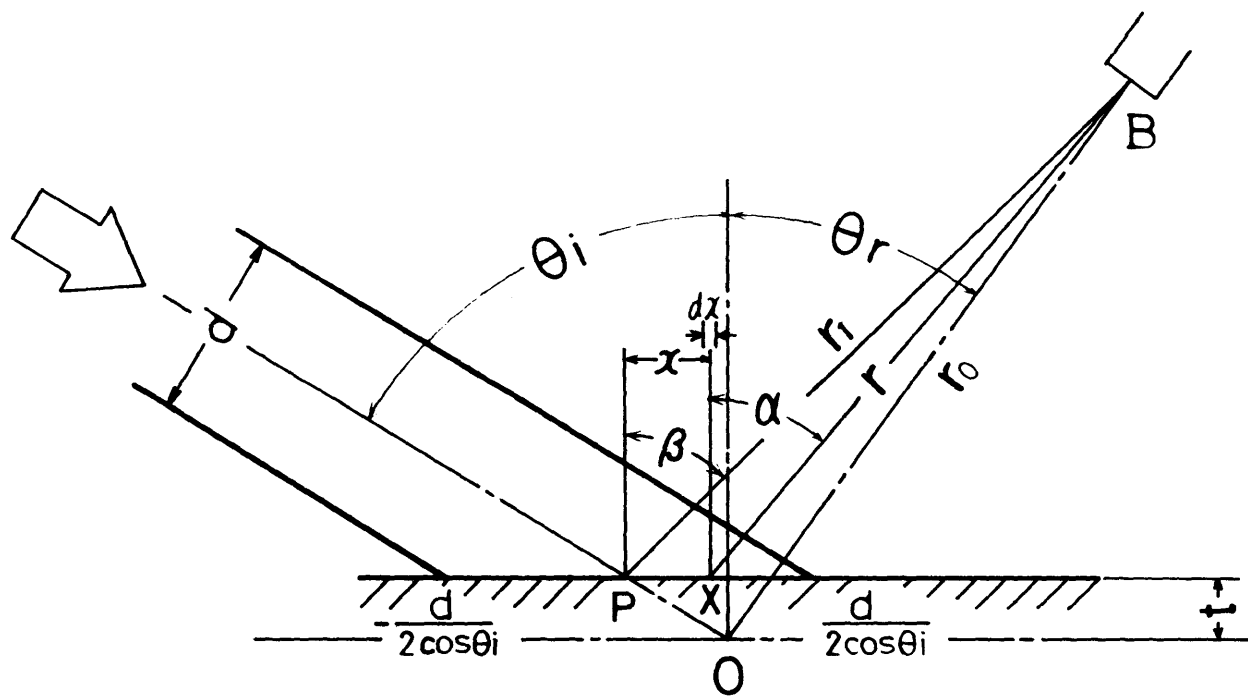
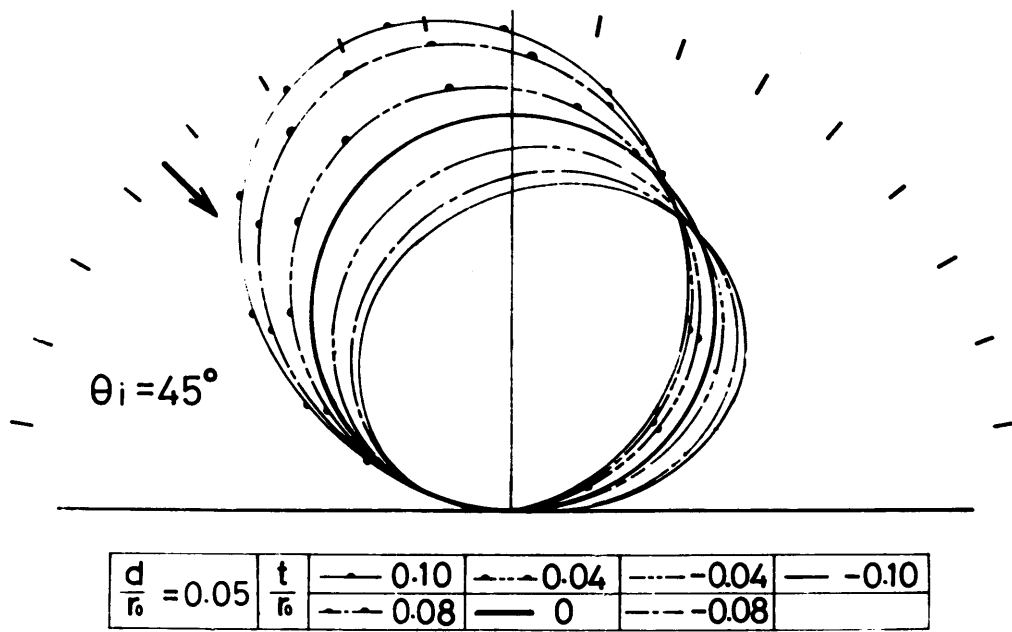
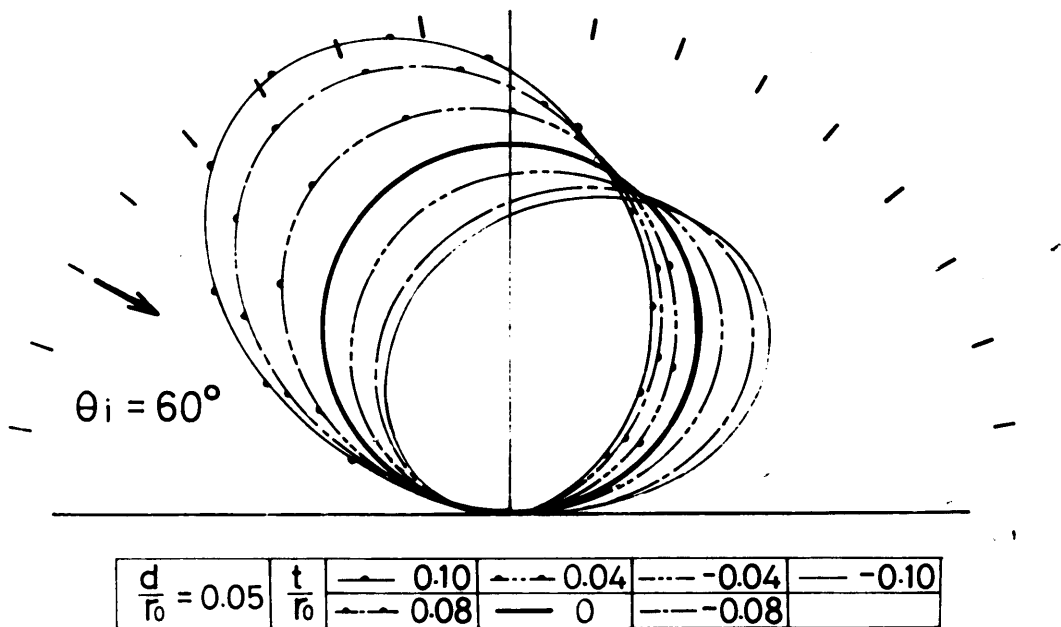


図 3 - 4 標的表面位置に誤差のある場合の配置図

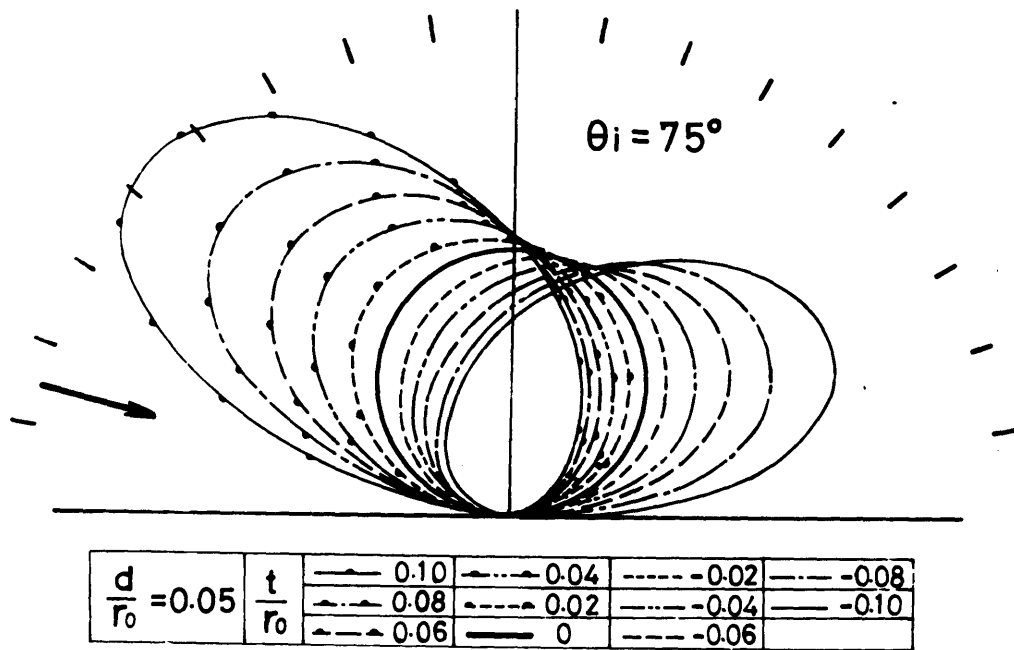


(a)

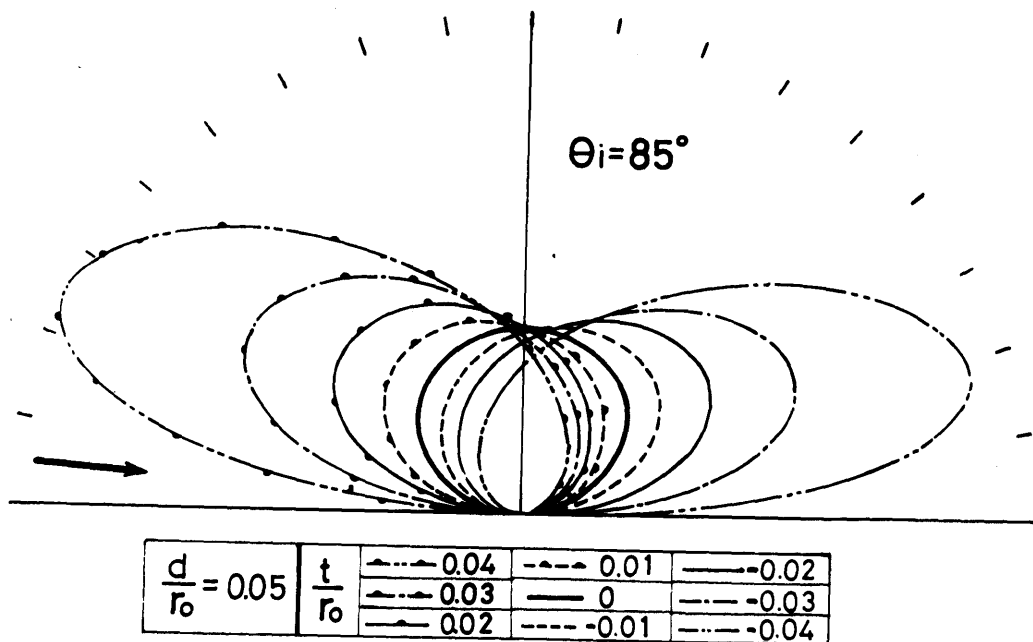


(b)

図 3 - 5 構成要素に不正確さのある反射分布



(c)



(d)

図 3 - 5 構成要素に不正確さのある反射分布

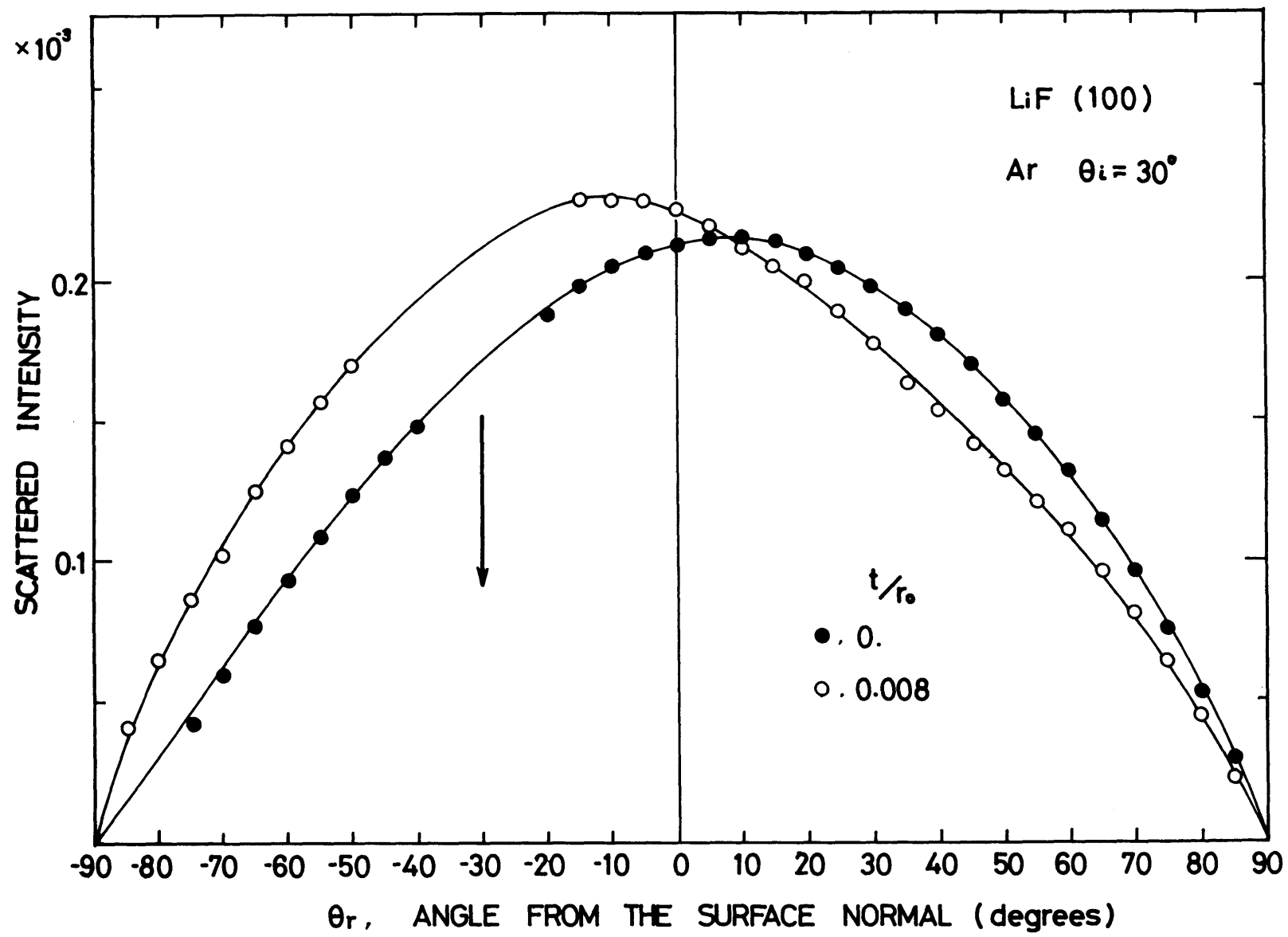
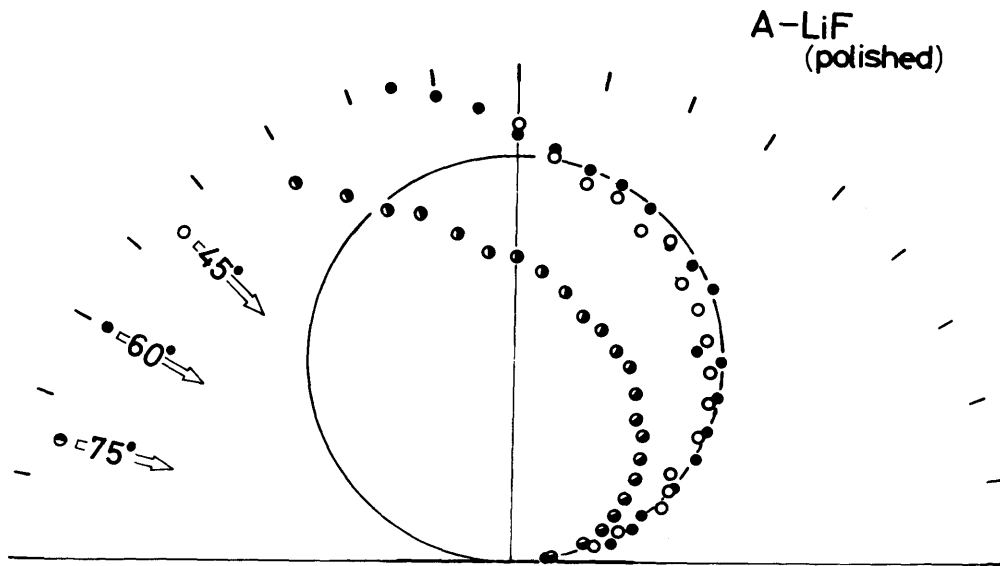
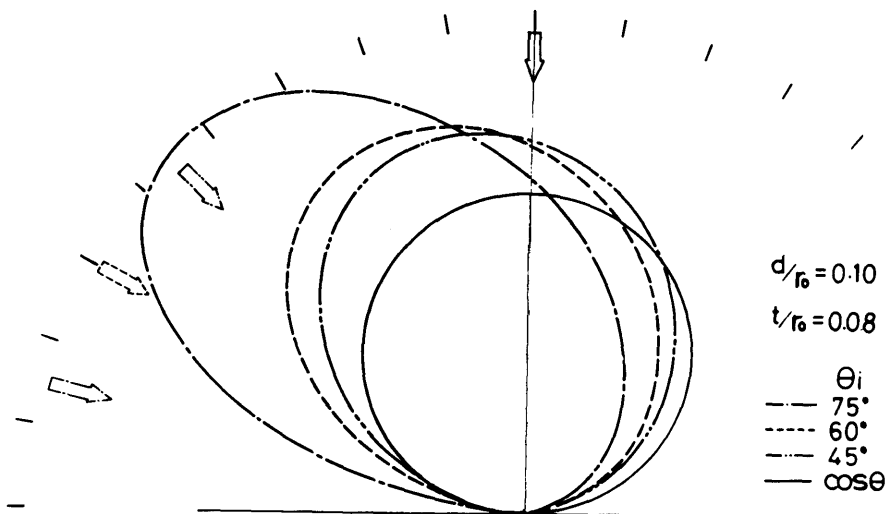


図 3-6 LiF (100) 面上のアルゴン分子線の実験結果



(a) $A_r - LiF$ の実験結果



(b) (3-6)式で計算された反射分布

図 3-7 反射分布の実験結果と理論結果との比較

第4章 多結晶白金表面での分子線の反射⁽¹³⁷⁾

4.1 諸 言

気体と固体の界面で生じる原子や分子の素過程、例えば衝突反射、吸着、凝縮等の過程は稀薄気体力学、真空技術、宇宙シュミレーションのような種々の理工学分野で重要な問題である。とくに稀薄気体力学の気体分子運動論的取扱いにおいて、分子の固体面における挙動はボルツマン方程式の境界条件を決めるものである。実際の工業的応用面、例えば真空排気管壁やターボモレキュラーポンプの羽根上のような工業用材料面上での通常気体の挙動はよく知られていない。

本実験では、これらの系統的な実験の第一段階として、固体表面に多結晶白金を、気体としては代表的な単原子ガスであるアルゴンと一般的な二原子気体である窒素ガスを採用し、固体表面で反射する気体分子の分子数流束 ($n\bar{v}$) の分子線および表面法線を含む面内での空間分布を測定し、その表面温度に関する依存性を検討した。

現在までに報告されている白金表面に対する実験結果としては、Hinchen, Foley⁽²⁾ が希ガス (He, Ne, Ar, Kr) の多結晶表面上での干渉について調べ、表面が汚染されている場合は散乱反射になり、清浄な表面では鏡面反射になる結果を得ており、D.L. Smith, Merrill⁽⁴⁸⁾ は Pt(111) の単結晶表面上での重水素 D₂ の反射分布に対する汚染度の影響について調べ、Hinchen, Shephard⁽⁴⁷⁾ は多結晶白金表面上でのアルゴンの反射分布と単結晶白金(111)面上での反射分布の相違について調べたことが代表例として挙げられる。その他多くの研究者らによって希ガスと白金表面の相互干渉について実験が行なわれているが、得られた結果はそれぞれ異なり一般的共通点を明確にするに致っていない。

4.2 実 験 結 果

4.2.1 アルゴン—多結晶白金表面

アルゴン分子線を白金表面に衝突させ、入射角 0°, 3.3°, 4.8°, 6.3°、表面温度を常温から 700°C まで変化させた時、反射した分子数流束の分子線、表面法線を含む面内での空間分布を図 4-1 ~ 4-4 に示す。縦座標は入射線強度に対する反射強度の比を表わす相対強度、横座標は表面法線からの角度を表わす。図中矢印は分子線の入射方向及び鏡面反射の方向を表わす。いずれの結果も表面温度の昇温、降温の方向によらずその得られた結果は再現性のよいものであった。標的の表面温度が室温から 100°C までの範囲では、その分布は極座標形式では円を表わせる cosine 分

布すなわち散乱反射を表わすことが判った。反射分布の大まかな区分けの便利の為に、測定結果を極座標形式で図4-5～4-7に示す。図中円で示される cosine 分布は散乱反射、葉状分布は非散乱反射、矢印は鏡面反射を表わす。表面温度が100°C以上に保たれた時に、得られた分布は葉状分布を示し非散乱反射であることが判った。さらに表面温度の上昇に伴ってその最大強度は増加し ($\partial I_{\max} / \partial T_s > 0$)、最大強度の方向は標的面の法線方向へ移動した ($\partial \theta_r / \partial T_s < 0$)。

4.2.2 窒素 — 多結晶白金表面

二原子気体の窒素を白金表面上に衝突させた場合も、単原子分子のアルゴンの場合と同様の傾向を示した。また標的の表面温度の昇降にかかわらず得られた結果の再現性は保証されている。入射角 $\theta_i = 48^\circ, 63^\circ$ の分子数流束分布を極座標表示によって図4-8, 4-9に示す。表面温度が常温～100°Cの範囲においては、その流束分布は cosine 法則に従う散乱反射を示し、さらに表面温度が上昇するに伴って非散乱反射を示す葉状分布となった。さらに表面温度の上昇と共にその最大強度は増加 ($\partial I_{\max} / \partial T_s > 0$) し、その方向は標的面の法線方向へ移動した ($\partial \theta_r / \partial T_s < 0$)。

4.3 考 察

アルゴン分子、窒素分子ともに、多結晶白金表面の温度上昇に伴って、得られた反射分布は散乱反射から非散乱反射すなわち葉状反射へ移行することを示している。この主な原因としては、(i) 通常の残留気体による多結晶白金表面の汚染による影響、(ii) 衝突する分子線の原子と固体表面の原子相互の直接の干渉による影響、(iii) 表面粗さによる影響、が考えられる。

表面温度100°C以下の場合、このような低温では清浄な表面を得ることが出来ないために、表面上に吸着した分子と入射する分子の干渉によって散乱反射を引き起こしているものと、この実験結果から推論することが出来る。表面温度を100°C以上の高温にした時には、鏡面反射の方向に葉状反射が現われているが、分子線の入射する側には散乱反射の部分が残っている。この非散乱反射分布は、単純な葉状反射分布と単純な散乱反射分布の重ね合わせから成り立っていると考えることが出来る。

また表面法線方向と鏡面反射の方向の間に存在する葉状分布の最大値は表面温度と共に増加する。一方、分子線の入射する側に現われる純粋な散乱反射の強度は表面温度の増加に伴って小さくなる。この原因としては、表面温度の上昇に伴って表面に吸着した汚染分子が離脱するので、清浄表面積の汚染表面積に対する割合が増加することによると考えるのが妥当である。散乱反射は表面に吸着した汚染分子と入射分子の衝突干渉によって生じ、葉状反射は表面の純粋な白金原子と入射分子の衝突干渉によって生じると仮定すると、表面温度の上昇に伴って、葉状反射の部分が増加し、散乱反射の部分が減少することが納得される。葉状反射と散乱反射の割合は表面温度の増加とともに直線的に増加するという仮定に基づいて、実験によって得られた分布を葉状反射分布と散乱反射分布に分解した。入射角 6.3° の場合のこの分解の例を、表面温度 200°C 、 700°C に対して各々図 4-10, 4-11 に示す。

この葉状反射の部分は金属原子と入射分子の間の一回衝突の過程によって生じると考えられ、この衝突の瞬間に固体原子の運動エネルギーが入射してくる分子に輸送されることによって、反射する分子は空間的に広がっていくものと考えられる。

この衝突過程については、Logan ら^{(97)~(100)} が衝突する気体原子と固体原子のそれぞれに Maxwell の速度分布を仮定して、古典理論を用いて反射分布を求める Hard-Cube 理論を展開した。この Hard-Cube 理論によれば、反射分子数流束の無次元化した分布は、入射角 θ_i , 気体と固体の質量および温度の比 $m_s \cdot T_g / m_g \cdot T_s$ を与えれば、反射角 θ_r の関数として次式によって表わすことができる。

$$F(\theta_r) = \frac{3}{4} B_2 (1 + B_1 \sec \theta_i) \left(\frac{m_s T_g}{m_g T_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{m_s T_g}{m_g T_s} B_1^2 \right)^{-\frac{5}{2}},$$

$$B_1 = \frac{1 + \mu}{2} \sin \theta_i \cot \theta_r - \frac{1 - \mu}{2} \cos \theta_i, \quad (4-1)$$

$$B_2 = \frac{1 + \mu}{2} \sin \theta_i \operatorname{cosec}^2 \theta_r,$$

ここで $\mu = m_g/m_s$ は固体原子の質量 m_s に対する気体分子の質量 m_g の比、 T_g と T_s はそれぞれ入射する気体と固体表面の温度である。分解した葉状反射分布とこのHard-Cube理論との比較例として、入射角 63° のアルゴンと白金の干渉の場合の表面温度 700°C , 200°C の例を、図4-10, 4-11に示す。図中点線は理論より求めた分布を示し、この最大値と実験結果の最大値を一致させたところ、この理論は実験結果と定性的によく一致していることが明らかとなった。また葉状反射の最大値の角度と鏡面反射角との偏角 $\Delta\theta_r$ とHard-Cube理論より求めた偏角との比較を図4-12に示す。入射角の増加および温度比の増加とともにその偏角 $\Delta\theta_r$ は増加し、その値は理論曲線とよく一致することが明らかとなった。したがって表面温度の上昇によって生ずる葉状反射の部分は純粋な金属表面と気体原子の一回衝突から引き起こされるものと結論づけることが出来る。本実験で得た結果は分子線と表面法線を含む面内に限られているが、表面粗さの影響は葉状反射の軸対象の三次元的な広がりによって結果が現われるものと考えられる。

4.4 結 言

高強度分子線装置を用いた一連の実験の第一段階として、多結晶白金表面上でのアルゴンおよび窒素の挙動について実験を行った結果、次の結論を得た。

- (1) 多結晶白金表面に衝突するアルゴン原子、窒素分子ともに、表面温度が常温 $< T_s < 100^\circ\text{C}$ の範囲では散乱反射を示す。
- (2) 表面温度 $100^\circ\text{C} < T_s < 700^\circ\text{C}$ の範囲では散乱反射と葉状反射の単純な重ね合わせから成り立っており、その割合は温度の増加とともに直線的に変化する。
- (3) 葉状反射の部分はHard-Cube理論と定性的によく一致するが、定量的なことについては明確な結論は得られていない。

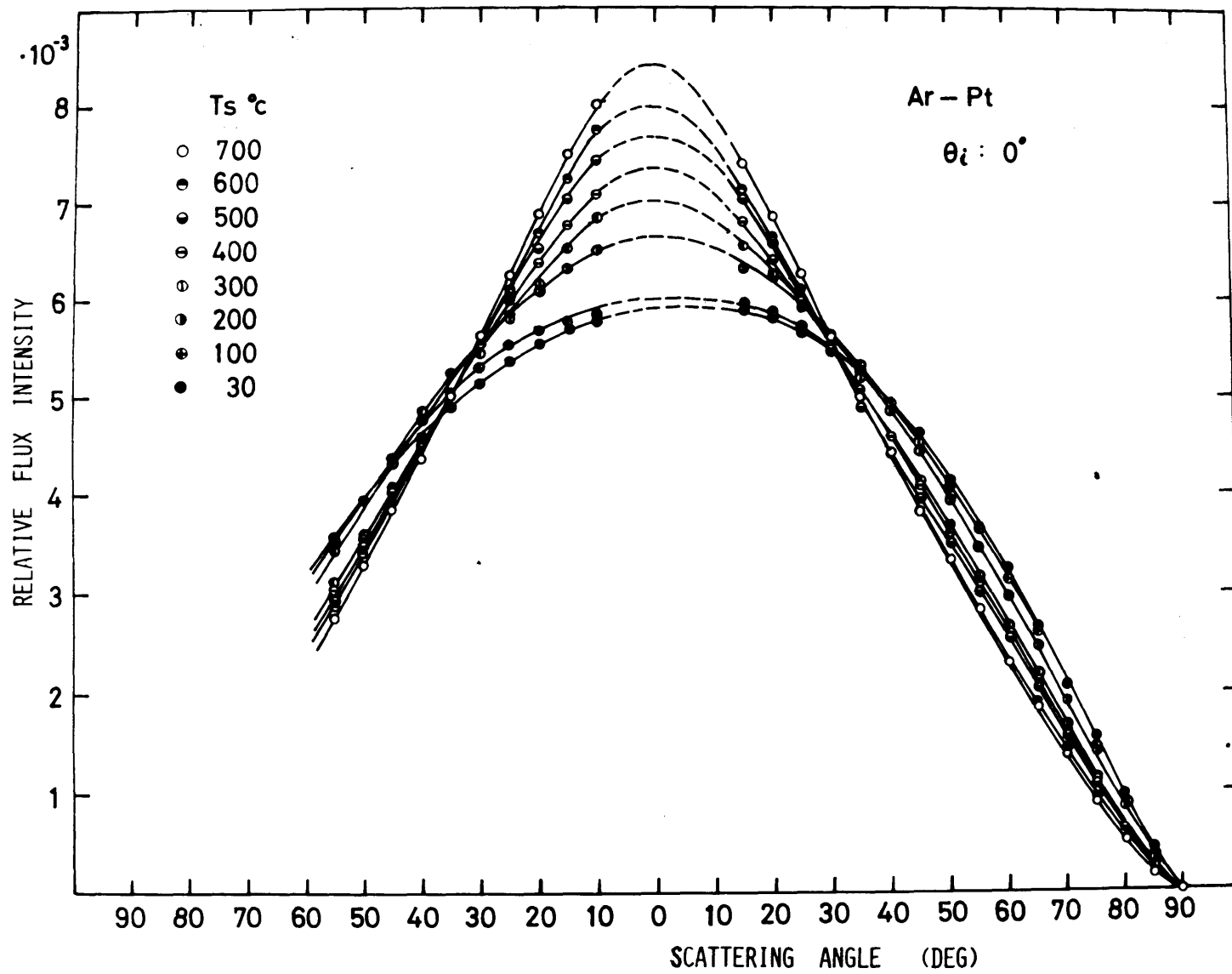


图4-1 反射流束分布 ($\theta_i = 0^\circ$)

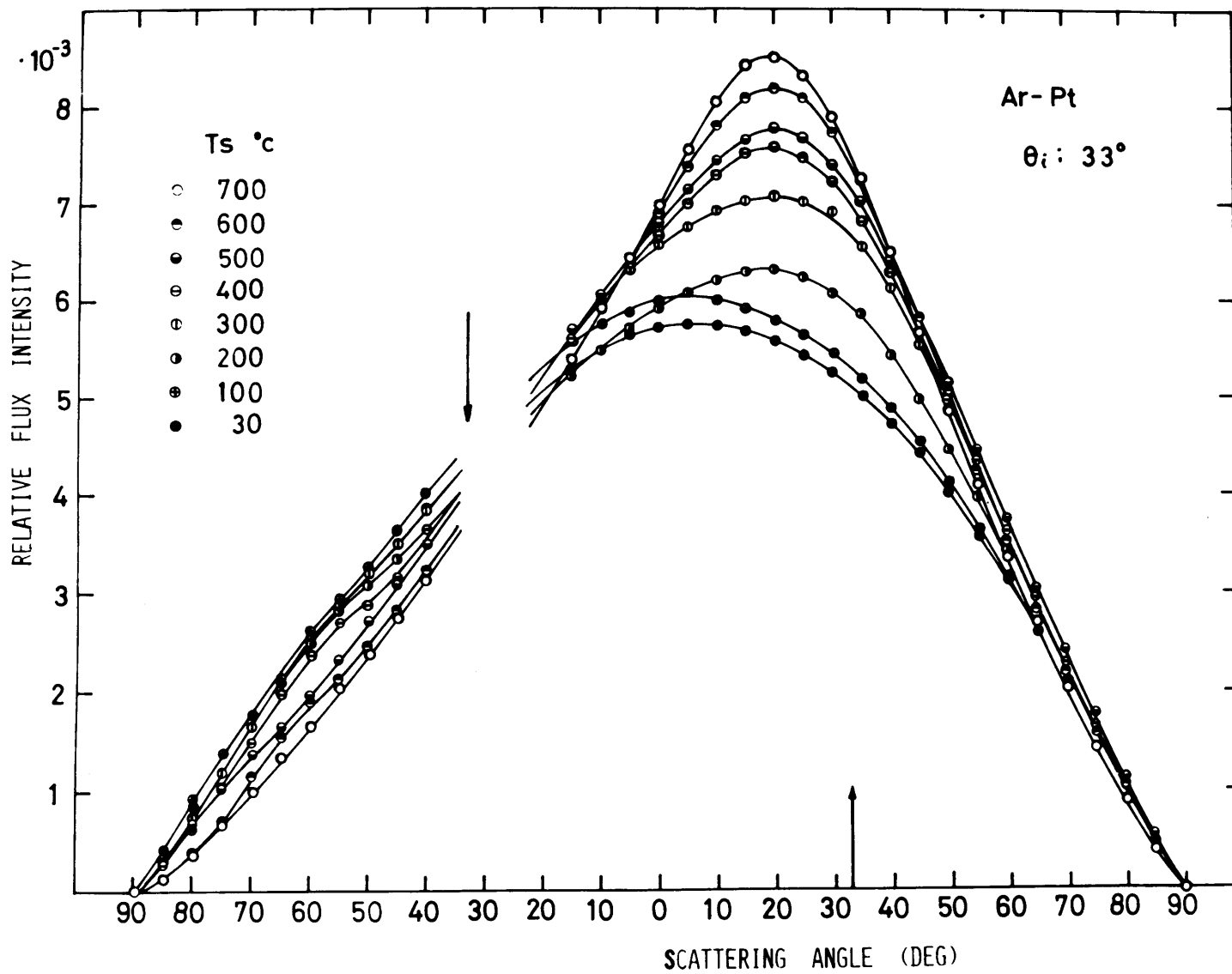


图4-2 反射流束分布 ($\theta_i = 33^\circ$)

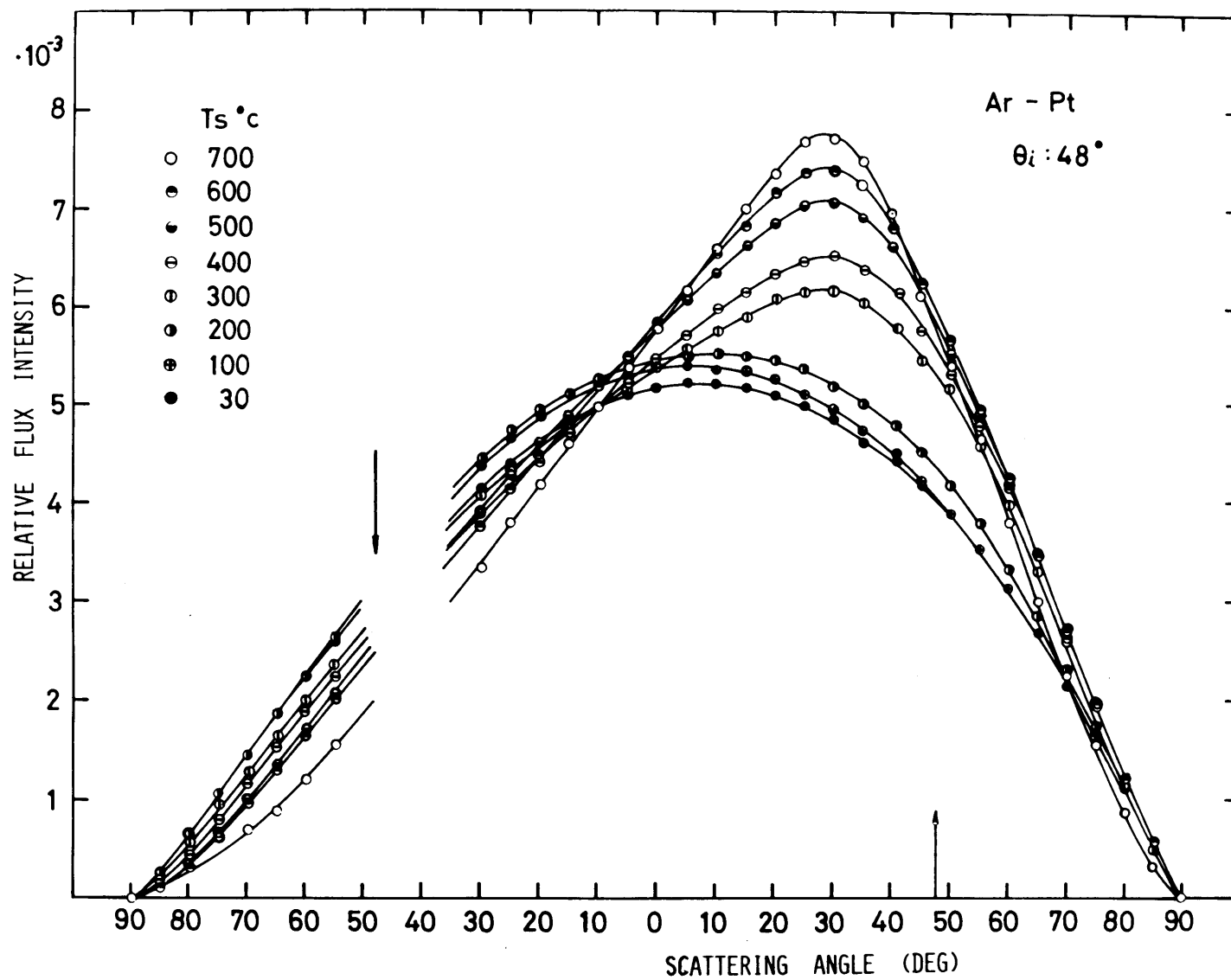


图 4-3 反射流束分布 ($\theta_i = 48^\circ$)

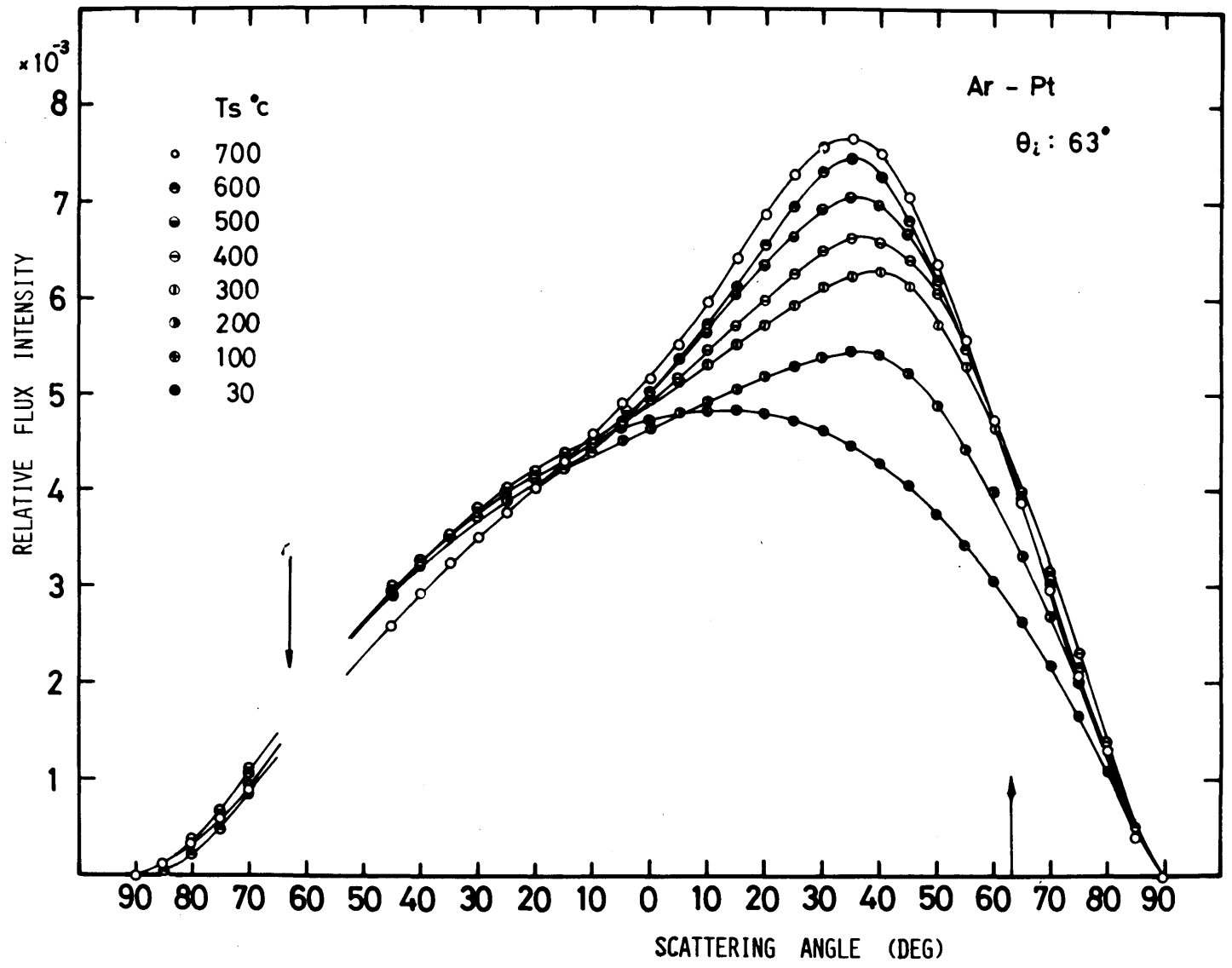


图 4-4 反射流束分布 ($\theta_i = 63^\circ$)

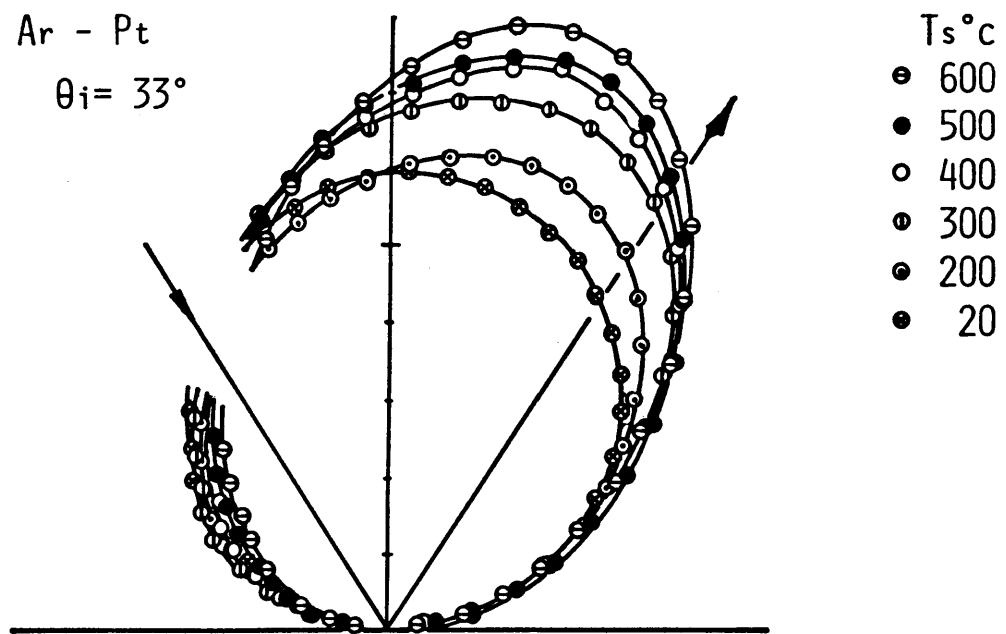


图 4 - 5 反 射 流 束 分 布 (极 座 标 表 示)

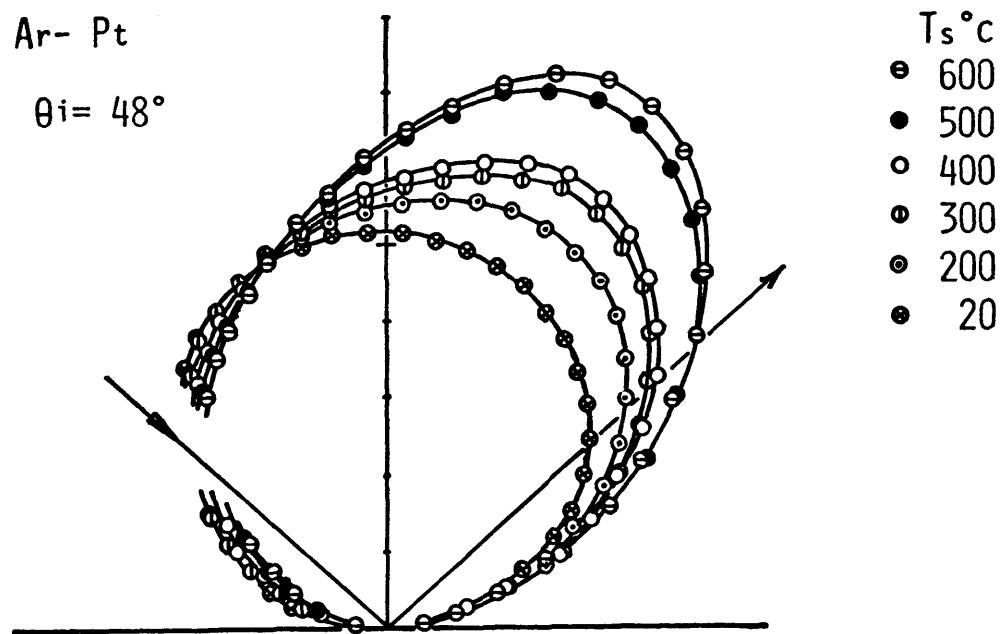


图 4-6 反 射 流 束 分 布 (极 座 标 表 示)

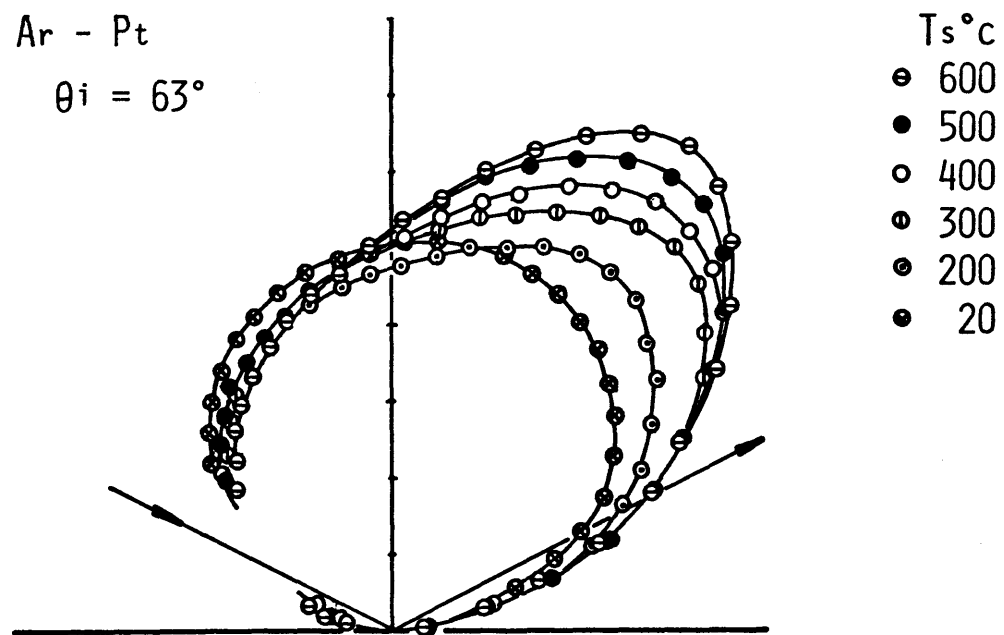


图 4 - 7 反 射 流 束 分 布 (极 座 标 表 示)

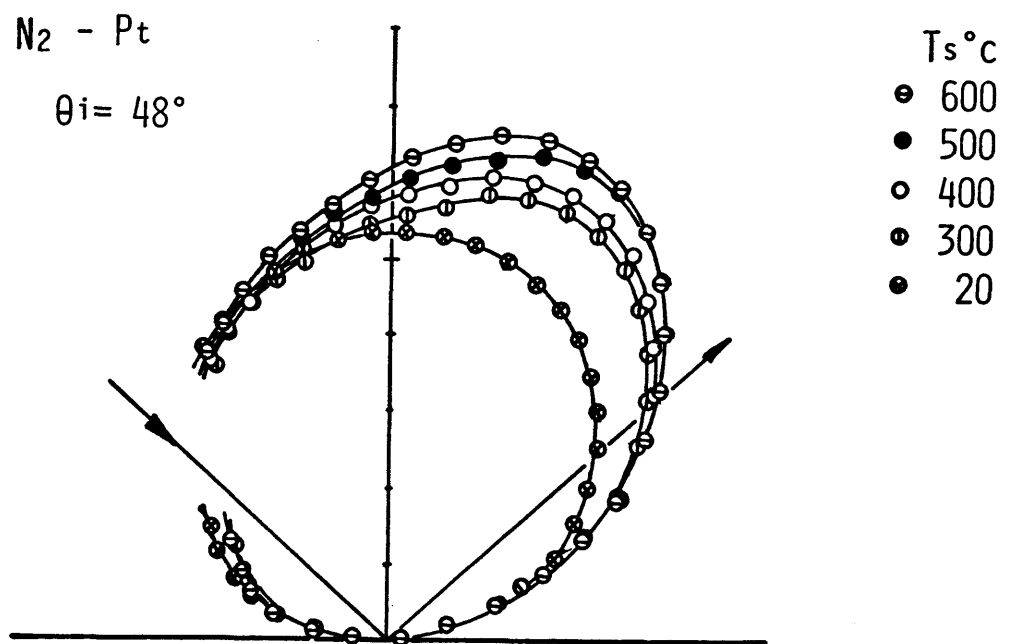


图 4-8 反射流束分布 (极坐标表示)

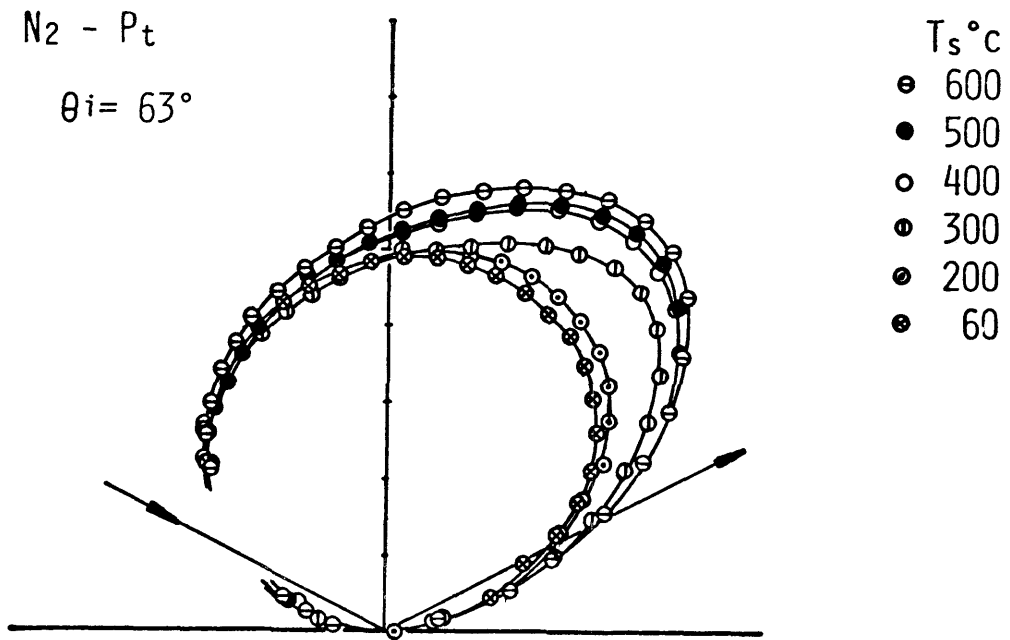


图 4 - 9 反射流束分布 (极坐标表示)

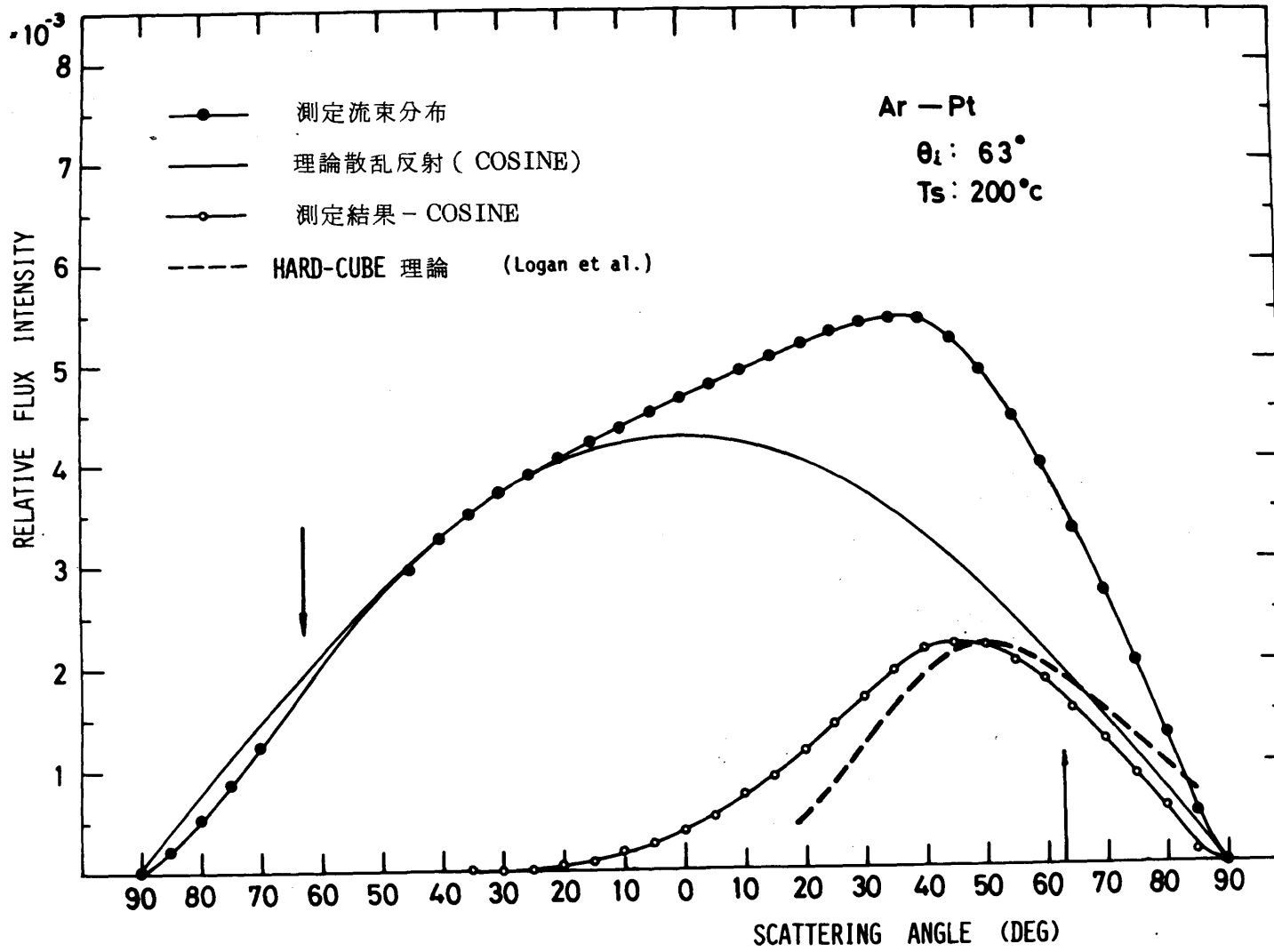


図4-10 反射流束分布の分解図

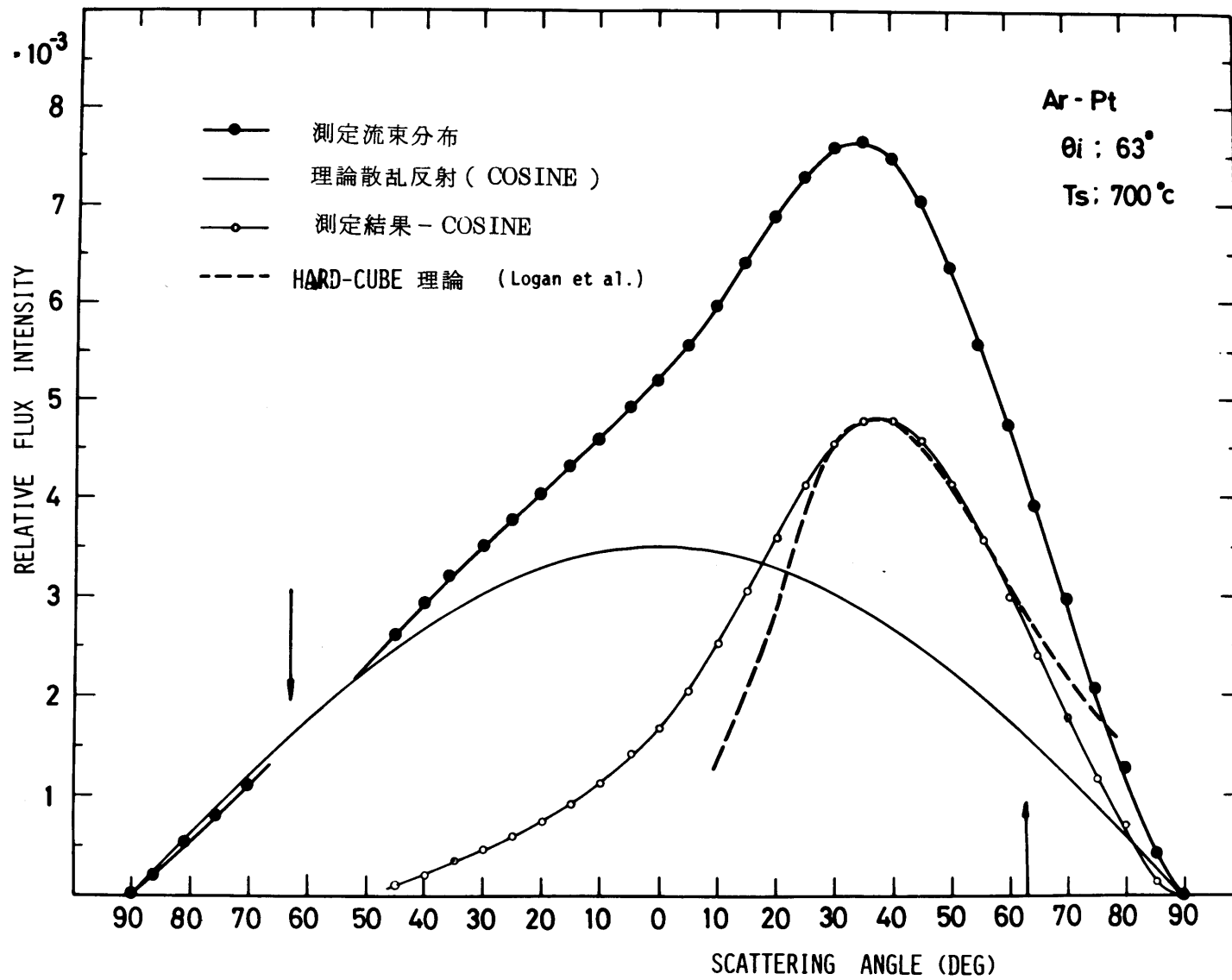


図4-11 反射流束分布の分解図

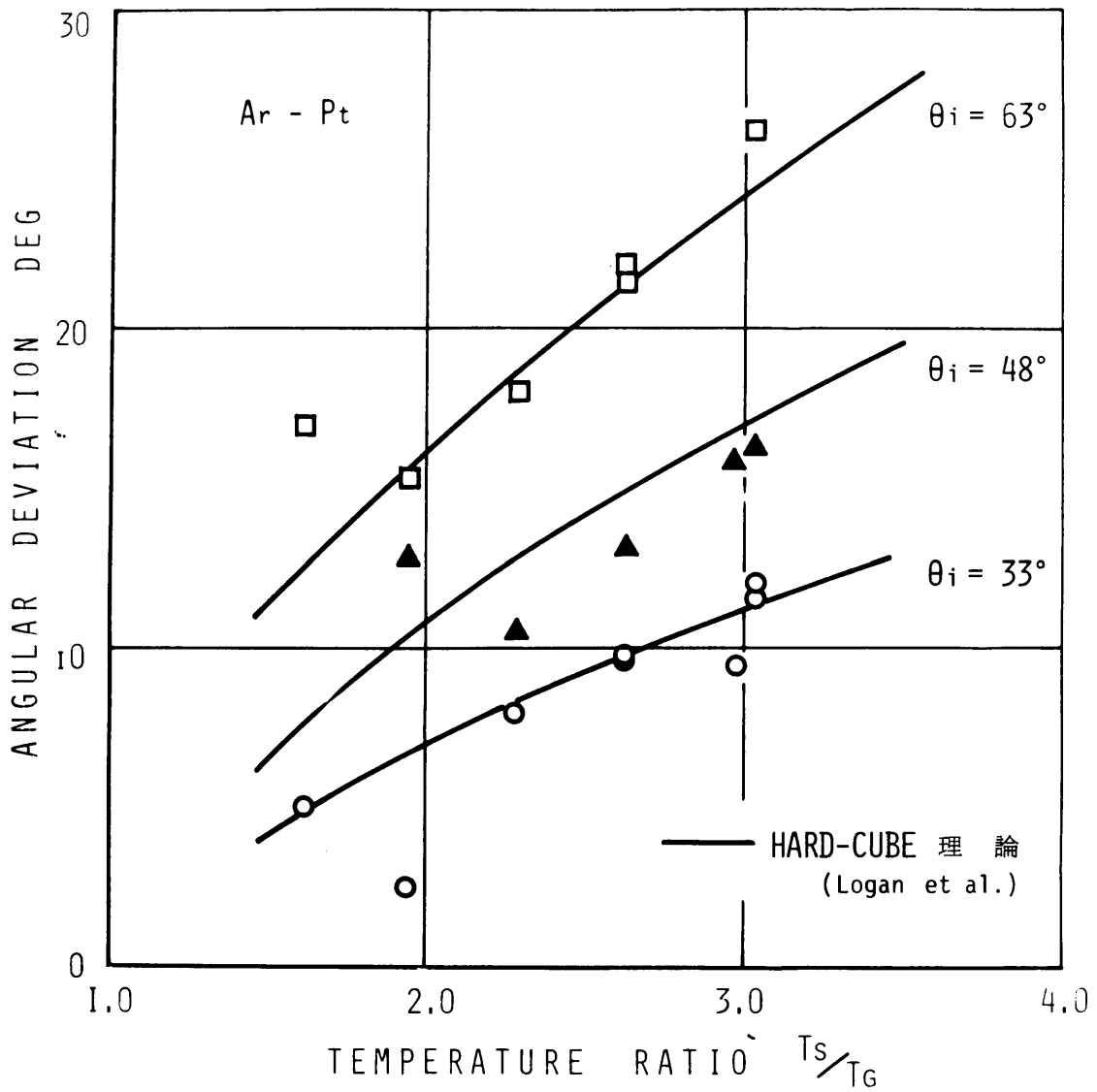


図 4 - 1 2 葉状反射最大強度角と鏡面反射角の偏角

第5章 多結晶ニッケル表面での分子線の反射⁽¹³⁸⁾

5.1 緒 言

本章では、工業的材料の代表例として多結晶ニッケルを採用し、高真空 ($1 \sim 3 \times 10^{-8}$ Torr) の雰囲気中でアルゴンおよび窒素分子線を衝突させた時、その反射する分子数流束の空間分布の測定結果を述べ、その結果をもとにして、固体表面温度の変化によって気体分子の挙動がどのように変わるかを検討する。

多結晶ニッケル表面に対する研究としては希ガス (A_r , K_r , N_e , H_e) 分子線の場合の反射分子数密度分布の測定結果が J. N. Smith, J. F. ら^{(20), (56)} によって報告され、ニッケル表面上に炭素が付着した場合にはその反射分布は大きく変化することを見つけている。多結晶ニッケルは、その表面温度が $20^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲では散乱反射を示すが、その多結晶ニッケルが C_2H_2 雰囲気内で加熱され表面が炭化した場合には、表面温度が $150^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で葉状反射が観測された。この実験結果は表面の炭化が気体と固体の干渉に対して表面の特性を著しく変えることを示唆している。

分子線法によって得られた反射分子数流束分布の結果を実際の気体運動論の計算に役立たせるためには、この境界条件である反射分布を一般性、精度、取扱い易さの点から優位性を持つとともに簡単なパラメーターで表わすことが出来る反射模型を考える必要がある。Hurlbut, Sherman⁽¹¹⁸⁾ は自由分子流内の単純形状の物体の抗力と揚力の計算に際し Nocilla の模型を使って試みている。この模型は 1962 年に Nocilla⁽¹¹⁷⁾ が再放出分子速度の表現を使って提唱した反射模型であり、反射分布を表わすのに有効な一つの方法である。しかしこの反射模型は気体と固体の干渉の現象と直接的な関係はなく、得られた反射分布の結果をうまく表現する方法に他ならない。一方、反射過程の物理的挙動を考慮した模型として Logan, Stickney^{(97)~(100)} が提唱した Hard - Cube 模型がある。そこで本章では分子線法で得られた多結晶ニッケル表面上でのアルゴン、窒素の反射分子数流束分布の測定結果を示し、Hard - Cube 模型との関係を考察し、かつ Nocilla 模型を使ってパラメーター表示することを試みる。

5.2 実験結果と考察

真空装置等の工業材料として比較的多く用いられる多結晶ニッケルを標的とし、これにアルゴンおよび窒素分子線を衝突させ、その表面から反射する分子数流束の表面法線と分子線中心を含む面内での分布を測定して、気体の固体表面上での挙動を調べた。空気中に晒らされたニッケル表面を用いて表面温度の依存性について調べた結果、とくに強調すべきことは表面の昇温と降温の過程によって履歴現象が有ることが判明したことである。

5.2.1 アルゴン — 多結晶ニッケル表面

図 2-11 に示した多結晶ニッケル標的を空気中に晒らした後、試験室に入れ $3 \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr の高真空まで排気した後、約 20 時間以上真空容器内に放置した。標的の表面温度を徐々に段階的に上げながら、入射角 45° でアルゴンの分子線を衝突させて反射する分子の流束分布を表面法線と入射分子線の中心線を含む面内で測定した。その測定結果は、反射分子数流束分布を図 5-1-a に極座標で示すように、常温から 500°C までの範囲では cosine 分布すなわち散乱反射であることを示した。さらに表面温度を 600°C に上げたところ急激に葉状反射を示し、その分布の最大値は鏡面反射の方向から表面法線の方向へずれていることが判った。同温度で約 20 時間放置後、再び測定したところ顕著な葉状分布を示し、最大強度は室温での cosine 分布の最大強度の 5~6 倍となった。標的が一度 600°C 以上に加熱された後では、図 5-1-b に示すように、得られた分布は表面温度の昇温、降温によらず、表面温度 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲に於いて散乱反射から非散乱反射へ移行し、 200°C 以上の表面温度では顕著な葉状反射となる再現性のある分布を示した。またその最大強度は表面温度とともに上昇し ($\partial I_{\max} / \partial T_s > 0$)、その最大強度の方向は表面温度が上昇するにつれて表面の法線方向へ移動する ($\partial \theta_r / \partial T_s < 0$)。空気中に晒らされた多結晶ニッケル表面の第一回昇、降温過程と第 2 回目以後の昇降温過程ではその反射分布に明らかな差異が見られたことから反射流束分布は表面の性状に依存することが推論できる。

入射角 30° , 40° , 50° , 60° , 70° , に対する反射分子数流束分布を図 5-2-a ~ 5-2-e に示す。入射角 45° の場合と同様な傾向を示し、表面温度の上昇に従ってその最大値は増加し、その最大値の方向は表面の法線方向へ移動する ($\partial I_{\max} / \partial T_s > 0$, $\partial \theta_r / \partial T_s < 0$)。また入射角が増大し表面接線方向に近づくに従って、その最大反射強度の方向は鏡面反射の方向から大きく偏ってくる ($\partial(\Delta\theta) / \partial \theta_i > 0$)。

5.2.2 窒素 — 多結晶ニッケル表面

アルゴン分子線の実験に引続いて窒素分子線を衝突させて、その反射分子数流束分布の測定を行った。従って多結晶ニッケル表面は大気中に晒らされた状態から測定を開始したのではないので、表面温度に依存した履歴現象は観測されることなく、表面の昇降温によらずその測定結果は再現性のよいものであった。入射角 30° , 40° , 50° , 60° , 70° に対する反射分子数流束分布を図5-3-a~5-3-eに示す。アルゴンと多結晶ニッケル表面との干渉と同様に表面温度が 20°C ~ 200°C の範囲内で散乱反射から非散乱反射へ移行し、表面温度 200°C 以上の葉状反射の分布は、その最大反射強度は表面温度の上昇とともに増加し($\partial I_{\max}/\partial T_s > 0$)、その最大反射の方向は表面の法線方向へ近づく($\partial \theta_r/\partial T_s < 0$)という系統的な傾向を持つことが判明した。また入射角の増加とともにその最大反射強度の方向は鏡面反射の方向から表面法線の方向へ大きく偏ってくる($\partial(\Delta\theta)/\partial \theta_i > 0$)ことが明らかになった。

5.2.3 履歴現象

アルゴン分子線を多結晶ニッケル表面に衝突させた場合、表面温度の上昇と降下の過程で得られた分布が異なり顕著な履歴現象が観察された。この履歴現象を詳細に調べるために表面温度の昇降を繰り返えしながら反射強度の温度依存性について測定した。

大気中に晒された多結晶ニッケル表面の油分、手垢等を有機溶剤で拭き取った後、真空容器を排気し $3 \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr の試験室中に20時間以上置いた後、表面温度を徐々に段階的に上げながらアルゴン分子線を入射角 $\theta_i = 45^\circ$ で衝突させて反射分子数流束の測定を行った。その時の標的表面温度は $20^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C} \rightarrow 60^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C} \rightarrow (600 + \alpha)^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ と変化させた。測定する反射角を 35° に固定した場合の表面温度に対する反射分子数流束の相対強度依存のグラフを図5-4に示す。縦座標は反射角 $\theta_r = 35^\circ$ に於ける分子数流束の相対強度、横座標は表面温度($^\circ\text{C}$)である。表面温度が常温から 200°C の範囲では散乱反射であるので強度は一定値を示している。表面温度を 400°C まで上昇したところその強度は図5-4の軌跡aを通過して徐々に増加した。表面温度を 400°C から常温まで降下させた時には、その強度は軌跡bを通過して減少し、 100°C 以下では完全な散乱反射を示した。再び表面温度を 600°C まで上昇させた時には強度は軌跡b, cを通過して増加して弱い非散乱(葉状)反射を示した。表面温度 600°C 以下で昇温降温を繰り返えした場合、 $\theta_r = 35^\circ$ に於ける強度は軌跡b, c上を往復した。その後表面温度を 600°C より少し高くしたところ、その反射分子数流束分布は極めて強い葉状反射を示

し、 $\theta_r = 35^\circ$ に於ける強度は常温の時の強度の5~6倍となった。その後、この表面での反射分子数流束分布は昇温降温によらず再現性のある分布が得られ、 $\theta_r = 35^\circ$ に於ける強度は軌跡 e 上を移動した。

これらの現象は、真空容器中に浮遊する残留気体や拡散ポンプに使用した油の蒸気のような、固体表面に付着した物質に起因するものと考えることが出来る。大気中に晒された時に吸着した水蒸気等の汚染物質と入射分子線との干渉の結果は散乱反射を示すことが多くの研究者によって明らかにされている。表面温度 600°C 以下の範囲に於いては、表面に付着している汚染物質が表面温度の上昇にもなって徐々に離脱し、剝出しになった多結晶ニッケル表面と入射分子線との直接的な衝突が支配的となる。この過程は一度表面から離脱した汚染物質が高真空下では再付着することがないものとする、昇温降温にかかわらず相対強度曲線は、b, c 上を往復することが説明される。一方、表面温度を 600°C 以上に上昇させた場合には極めて強い葉状分布を示し、反射角 $\theta_r = 35^\circ$ に於ける強度は極度に増加したが、この原因は表面に付着した拡散ポンプ油の蒸気によるものと考えられる。すなわち油拡散ポンプから逆流した油蒸気は高真空状態の試験室中を浮遊し、標的表面上に付着し、高温表面上で炭化することによってその表面の性状を変えてしまう。この炭化不純物が強い葉状反射分布の原因であると考えられる。この炭化不純物の影響について J. N. Smith, Jr.⁽⁵⁹⁾ は Alkadag (アルコールに溶解されたコロイド状炭素) を塗布した多結晶ニッケル標的を使ってアルゴン分子の反射の実験を行ない、表面温度 150°C から 900°C の範囲に於いて強い方向性のある反射分布が得られたと報告している。Smith の得た分子数密度と表面温度の曲線を図 5-4 中に一点鎖線で示す。Smith は貫通型検出器で密度の強度を測定したのに対して、本実験では閉管式検出器で分子数流束を測定したのでこの比較は必ずしも妥当ではないが、その定性的傾向は一致している。この履歴現象は多結晶ニッケル表面特有のものであり、前章で述べた多結晶白金表面では観測されていない。

5.3 反射模型との比較

固体表面での気体分子の反射に関して種々の模型が提唱されている。いずれの模型も定性的な傾向は実験結果と一致することを示しているが、ここでは非散乱反射の性質を簡潔な方法でよく表わしている Logan と Stickney^{(60)~(61)} の提唱した Hard-Cube と、Nocilla⁽¹¹⁷⁾ の提唱した再放出分布を二つの基本的パラメーターで表示する模型を用いて本実験の結果と比較して、稀薄気体力学の境界条件を表わす方法について考察する。

5.3.1 Hard - Cube 模型

この模型は Logan, Stickney^{(9)~(11)} によって提唱されたものであり、古典力学理論に基づいて気体原子と固体原子の二体衝突の結果として反射分布を予想しようとするものである。この模型の利点は実験との比較に都合のよいように多くの変数 (θ_i , T_g , T_s , m_g , m_s) を含み、かつ近似的で閉じた解を得られない程複雑にならないようにしたことである。この Hard-Cube 模型を組立てている基礎として次の仮定を設けている。

仮定(1) 気体と固体分子間ポテンシャルについては、その反撥力は衝撃的であり、吸引力は零である (すなわち気体原子、固体原子ともに剛弾性体である)。

仮定(2) 気体と固体分子間ポテンシャルは表面の面上で一様である (すなわち表面は完全に平滑である)。その結果衝突は気体原子の速度の接線方向成分を変えない。

仮定(3) 固体は矩形井戸ポテンシャルによって固体内に閉じ込められた Hard-Cube の集合体によって表わされる。各々の気体原子は干渉している間自由粒子と見なし得る Hard-Cube の一つとただ一度の衝突を行う。

仮定(4) 固体原子 (すなわち Hard-Cube) は Maxwellian 速度分布をもっている。すなわち固体および気体原子の Maxwellian 分布関数は、気体に対して

$$G(v_{ni}) dv_{ni} = \left(\frac{m_s}{2\pi kT_s}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_s v_{ni}^2}{2kT_s}\right) dv_{ni} \quad (5-1)$$

固体に対して

$$F(u_i) du_i = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u_i^2 \left(\frac{m_g}{2kT_g}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_g u_i^2}{2kT_g}\right) du_i \quad (5-2)$$

であるとする。

以上の仮定に加えて固体と気体原子の衝突確率はその相対速度に比例するとすれば、 θ_i , $m_g T_s / m_s T_g$ の与えられた値に対して反射分子数流束分布の無次元表示は反射角 θ_r の関数として (4-1) 式と同様次の確率分布式で表わされる。

$$F(\theta_r) = \frac{3}{4} B_2 (1 + B_1 \sec \theta_i) \left(\frac{m_s T_g}{m_g T_s}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{m_s T_g}{m_g T_s} B_1^2\right)^{-5/2},$$

$$B_1 = \frac{1 + \mu}{2} \sin \theta_i \cdot \cot \theta_r - \frac{1 - \mu}{2} \cos \theta_i, \quad (5-3)$$

$$B_2 = \frac{1 + \mu}{2} \sin \theta_i \cdot \operatorname{cosec}^2 \theta_r, \quad \mu = \frac{m_g}{m_s}$$

本実験に於て多結晶ニッケル表面に対して得られた強い葉状反射の結果と Hard-Cube 模型で得られた反射分布の比較を図 5-5, 5-6 に示す。実験結果と理論分布の比較に際しては表面温度 600°C での最大強度の値を一致させた。アルゴン、窒素ともに実験結果は理論と一致しているとは言えないまでもその定性的傾向は一致していると見ることができる。また最大反射強度角の鏡面反射の方向からの偏角を図 5-7, 5-8 に示す。図中太い実線は Hard-Cube 模型より求めた曲線である。実験、理論ともに表面温度および入射角の増加に従って偏角が増加する傾向は同じであるが、その値は理論の方が実験結果より大きくなっている。実験によって得られた一般的特性と Hard-Cube 模型の特性の比較を表 5-1 に示す。

このように Hard-Cube 模型は本実験で得られた多結晶ニッケル表面上でのアルゴンおよび窒素の反射分布の一般的傾向を定性的に表わすことができる代表的模型である。しかしながら、この模型は気体原子と固体原子のただ一回の剛弾性衝突のみを考慮した結果、散乱反射や表面法線より分子線の入射している側への反射すなわち後方反射 (back-scattering) を表わすことができない欠点を持っている。したがって稀薄気体力学の一般的な境界条件を表わす方法としては完全であるとは言えない。

5.3.2 Nocilla 壁面反射模型

この模型は 1962 年に Nocilla⁽¹¹⁷⁾ によって提唱された理論模型であり、固体表面上で反射する気体分子の速度分布関数は巨視速度に相当するパラメーターを含む平衡状態の分布関数であると仮定するもので、非常に簡単にあらゆる分布を表わせる特徴をもっている。表面から再放出する分子は表面の熱励起と並進運動のエネルギーを受けとり、並進速度 U_r を持つ平衡 Maxwellian の気体として振舞い、その速度分布は次式で表わされる。

$$f_r(V) = \frac{n_r}{\pi^{3/2} C_r^3} \exp \left\{ -\frac{(V-U_r)^2}{C_r^2} \right\} \quad (5-4)$$

ここでVは反射する分子の速度、 U_r は巨視的速度に相当するパラメーター、 $C_r = 2kT/m$ は最確率速度、 n_r は表面に出入する分子の数を等しくするための分子数である。再放出分子に対する速度比を $S_r = U_r / C_r$ と定義し、ベクトル U_r は表面の法線と入射分子線の中心線を含む面内にあり、その表面法線となす角を θ_r とすれば、この2つの基本のパラメーター S_r と θ_r で再放出分子数流束分布を決定することができ次の式で表わされる。

$$I_r = \frac{\exp(-S_r^2)}{\pi \chi(\sigma)} \cos \theta \{1 + F(X)\} \quad (5-5-a)$$

$$F(X) = X^2 + \sqrt{\pi} (1.5X + X^3) (1 + \operatorname{erf}X) \exp X^2 \quad (5-5-b)$$

$$X = S_r (\sin \theta_r \sin \theta \cos \phi + \cos \theta_r \cos \theta) \quad (5-5-c)$$

$$\sigma = S_r \cos \theta_r, \quad \chi(\sigma) = \exp(-\sigma^2) + \sqrt{\pi} \sigma (1 + \operatorname{erf} \sigma) \quad (5-5-d)$$

(5-5)式は、表面上での分子の本質的な挙動を別にして、散乱反射から鏡面反射までの広範囲な反射分布を非常に単純な模型で表わすことが可能である。本実験で得られた結果は反射分子の流束 $I = n\bar{v}$ の表面法線と分子線の中心線を含む平面内に限られているので、Nocilla模型との比較に際しては上式で $\phi = 0$ と置いて計算した分布と比較する。5-2節で述べたように強い葉状分布は多結晶ニッケル表面を一度600°C以上に昇温した後得られたので、この昇温後の反射分布の理論との比較の例を図5-9, 5-10に極座標表示で示す。図5-9はアルゴン原子の多結晶ニッケル表面上での反射分布を示し、入射角40°, 50°, 60°, の各々に対して表面温度200°C, 400°Cの実験値をプロットし実線は計算結果を示す。図中実線の円は散乱反射すなわちcosine分布を示す。例えば入射角 $\theta_i = 50^\circ$ 表面温度400°Cの場合、 $S_r = 1.30$, $\theta_r = 48^\circ$ とすると実験結果とよく一致する。このように理論値と実験値を合わせることによって得られた S_r , θ_r と入射角 θ_i の関係を図5-11, 5-12に示す。多結晶ニッケル表面ではアルゴン、窒素双方の気体に対して S_r は表面温度に依存することなくほぼ直線の関係があり、 θ_r は表面温度に依存して異なるが入射角 θ_i に対しては直線関係が成り立ち、それぞれの関係は次式で近似することができる。

アルゴン - 多結晶ニッケル

$$S_r = 0.0255 \theta_i, \quad \theta_r = 0.4 \theta_i - 0.045 T_s + 48$$

窒 素 — 多結晶ニッケル

$$S_r = 0.0246 \theta_i, \quad \theta_r = 0.5 \theta_i - 0.0375 T_s + 46.5$$

ここで θ_i , θ_r は角度($^\circ$)、 T_s は表面温度 ($^\circ\text{C}$) で表わす。

5.4 結 言

分子線法を使って多結晶ニッケル表面上でのアルゴンおよび窒素分子の挙動変化の表面温度依存性について実験を行い次の結論を得た。大気中に晒された多結晶ニッケル表面上での気体の反射過程は表面温度の上昇とともに変化する履歴現象を生じるが、一度 600°C 以上の高温で高真空中に放置された表面では再現性のある強い葉状反射分布が得られ、その分布は表面温度および入射角に一義的に依存することが明らかになった。また得られた実験結果を稀薄気体力学分野に適用するためには、固体壁での境界条件として単に二つの基本的パラメーターで反射分布を表わすことのできる Nocilla 模型を用いるのが都合よく、非常に簡単にかつ明瞭に表わすことができることが明らかになった。

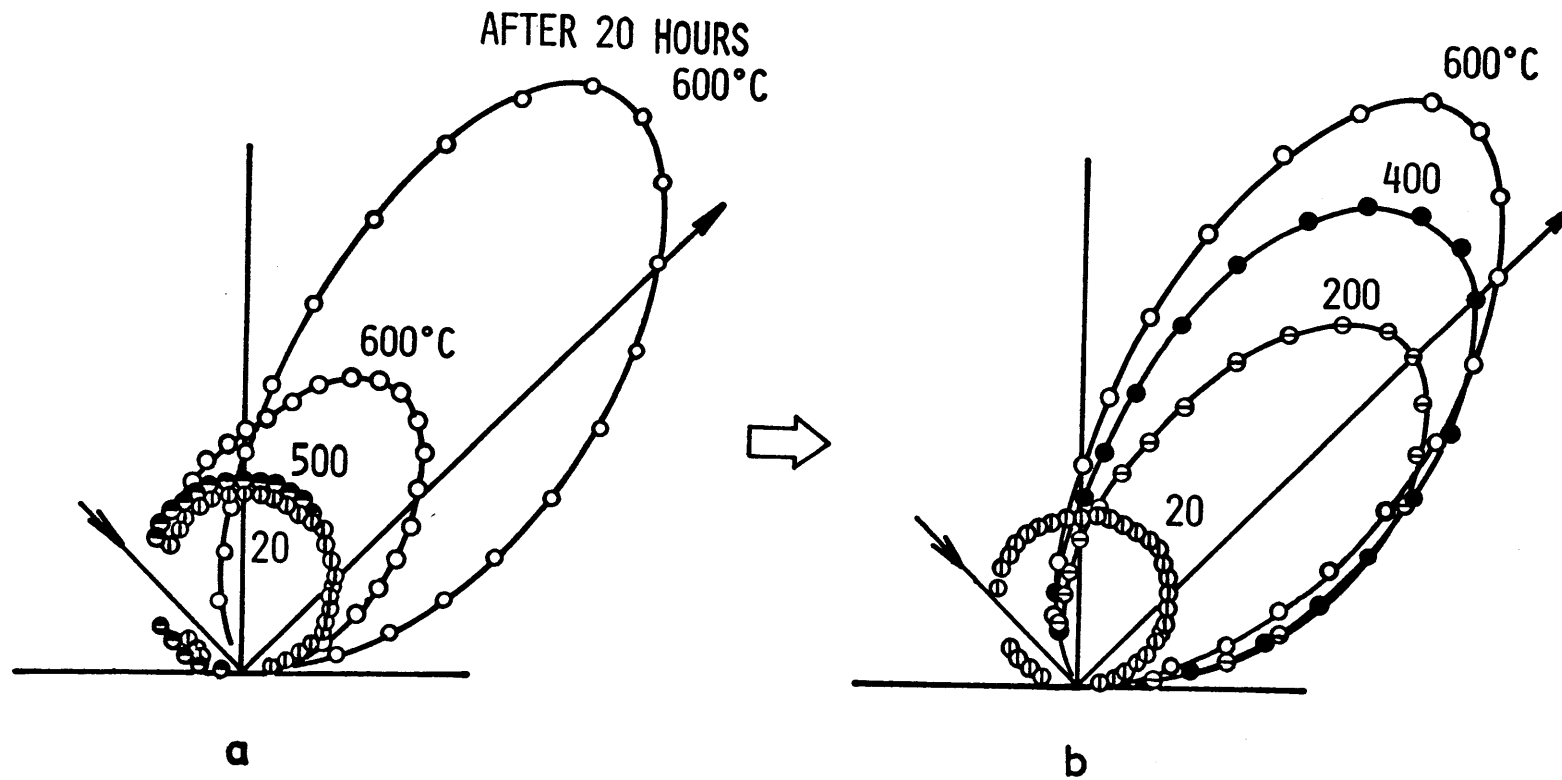


図5-1 反射流束分布

(a) 標的が大気に晒された直後

(b) 標的が一度600°C以上に加熱された後

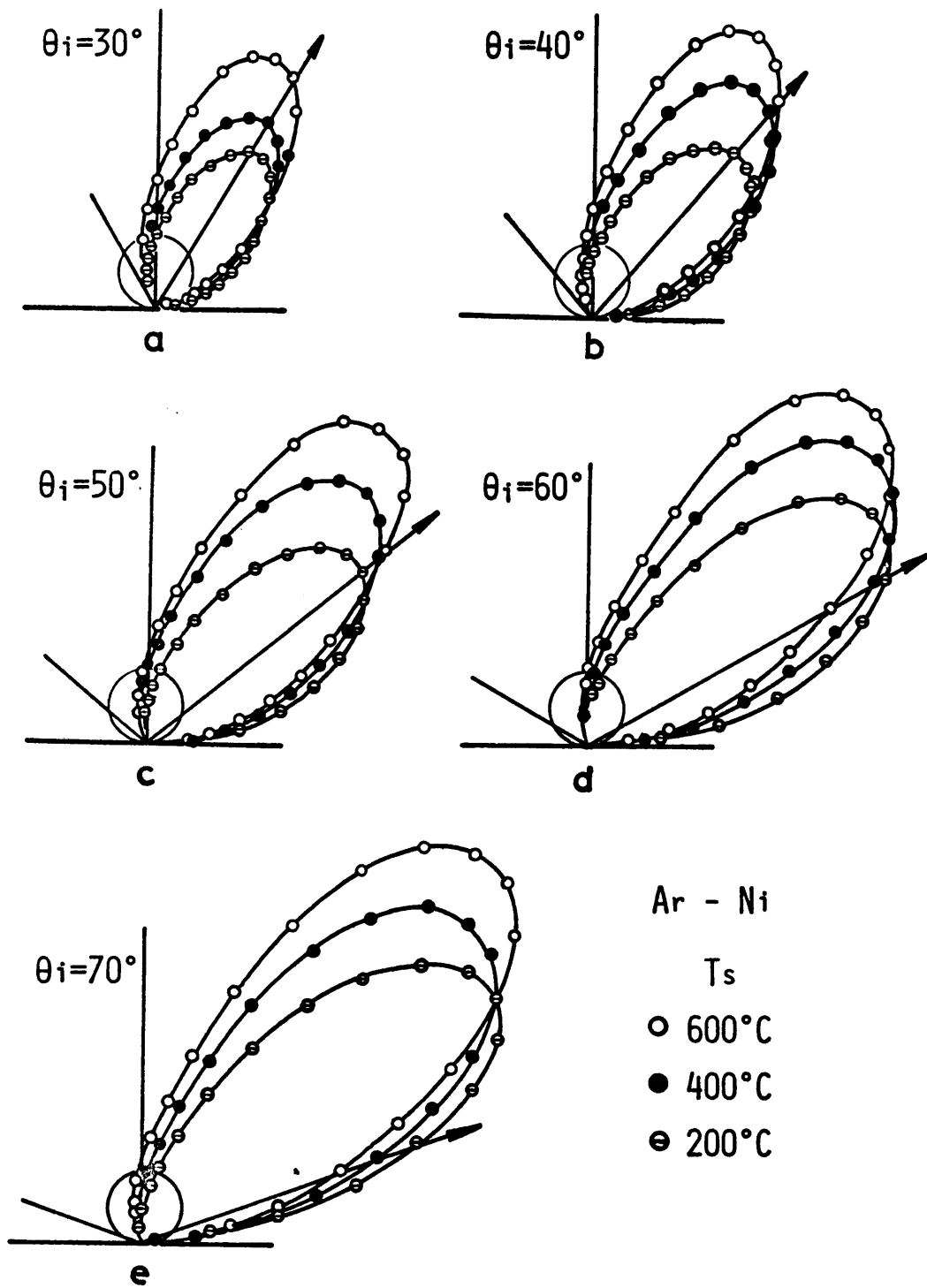


图 5-2 反射流束分布

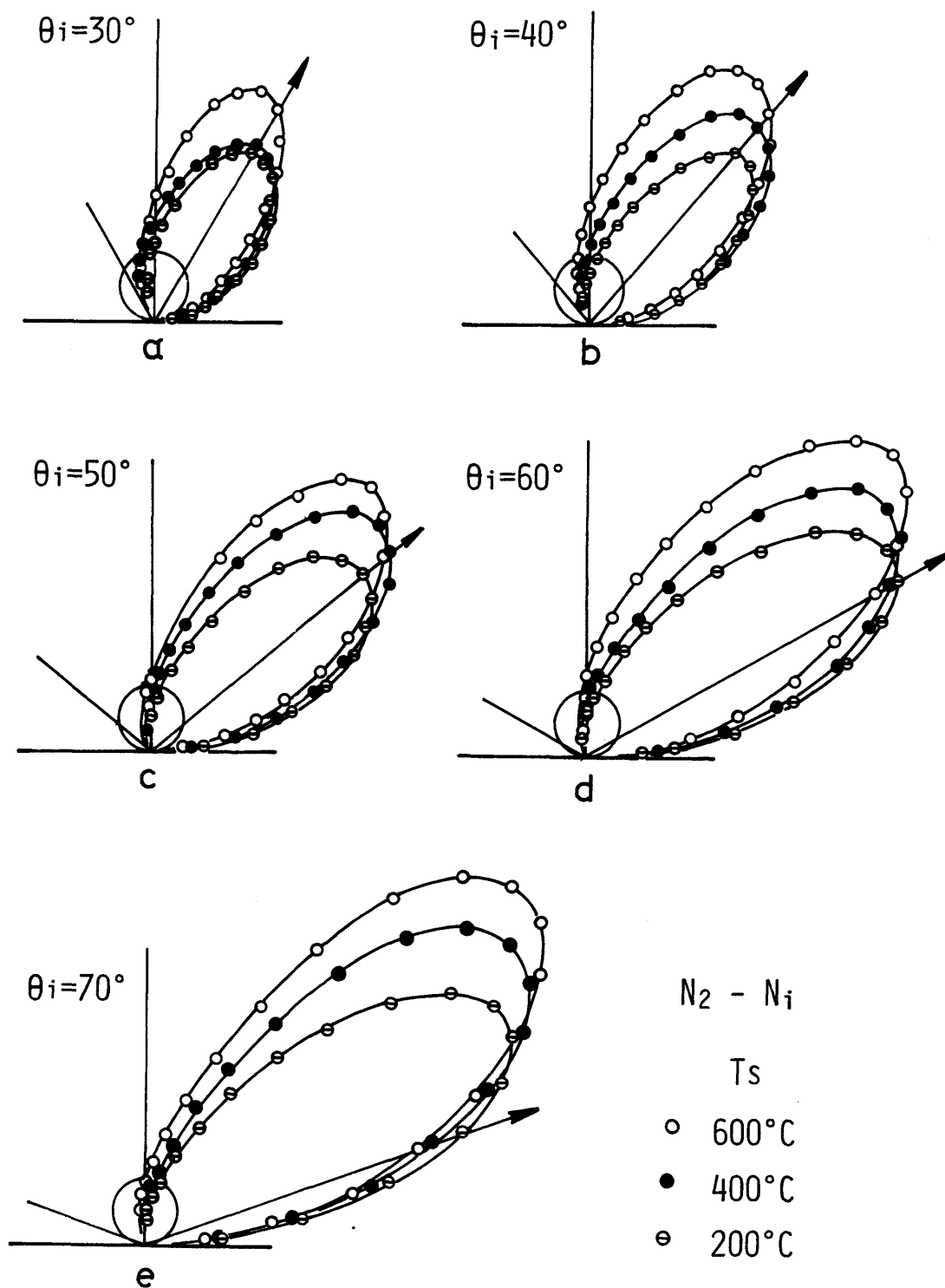


图 5-3 反射流束分布

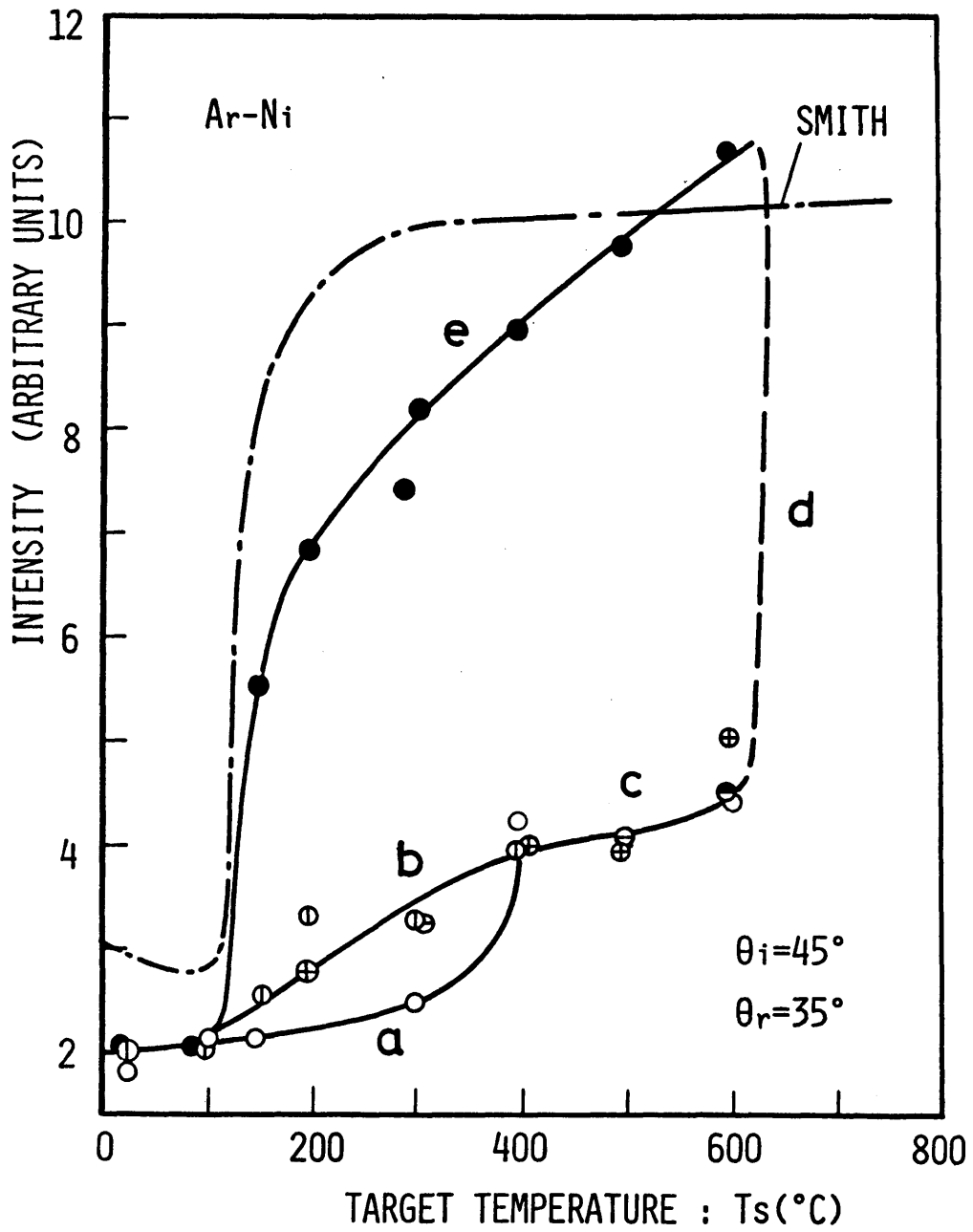


图 5 - 4 履 歷 曲 線

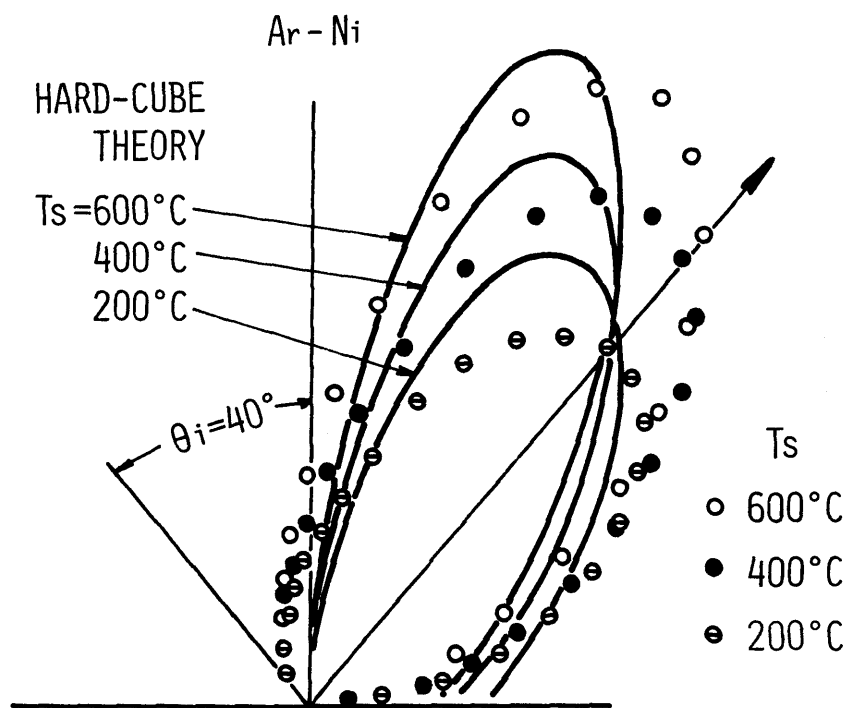


図 5 - 5 Hard-Cube 模型と実験結果の比較 (Ar-Ni)

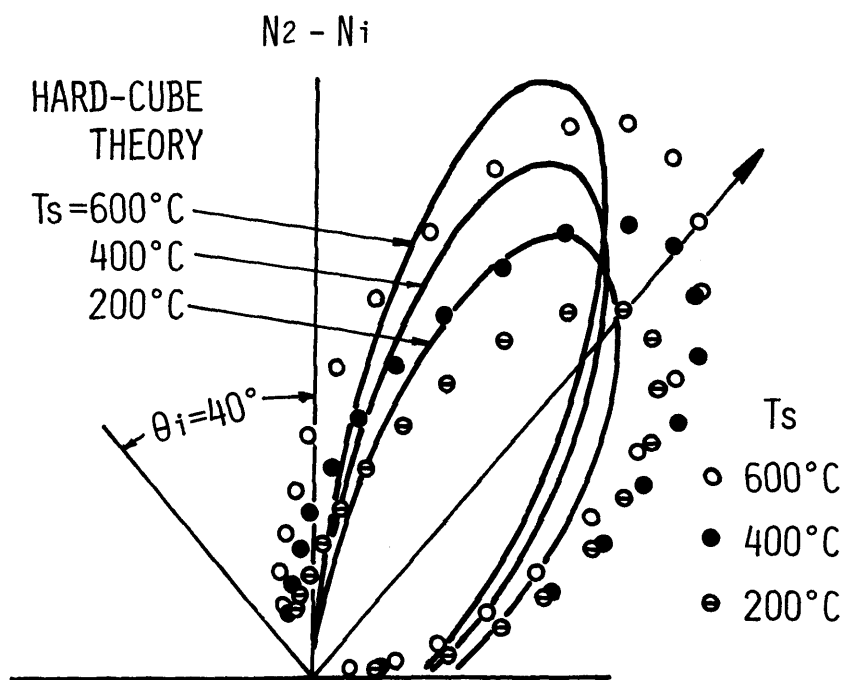


図 5 - 6 Hard-Cube 模型と実験結果の比較 (N₂-Ni)

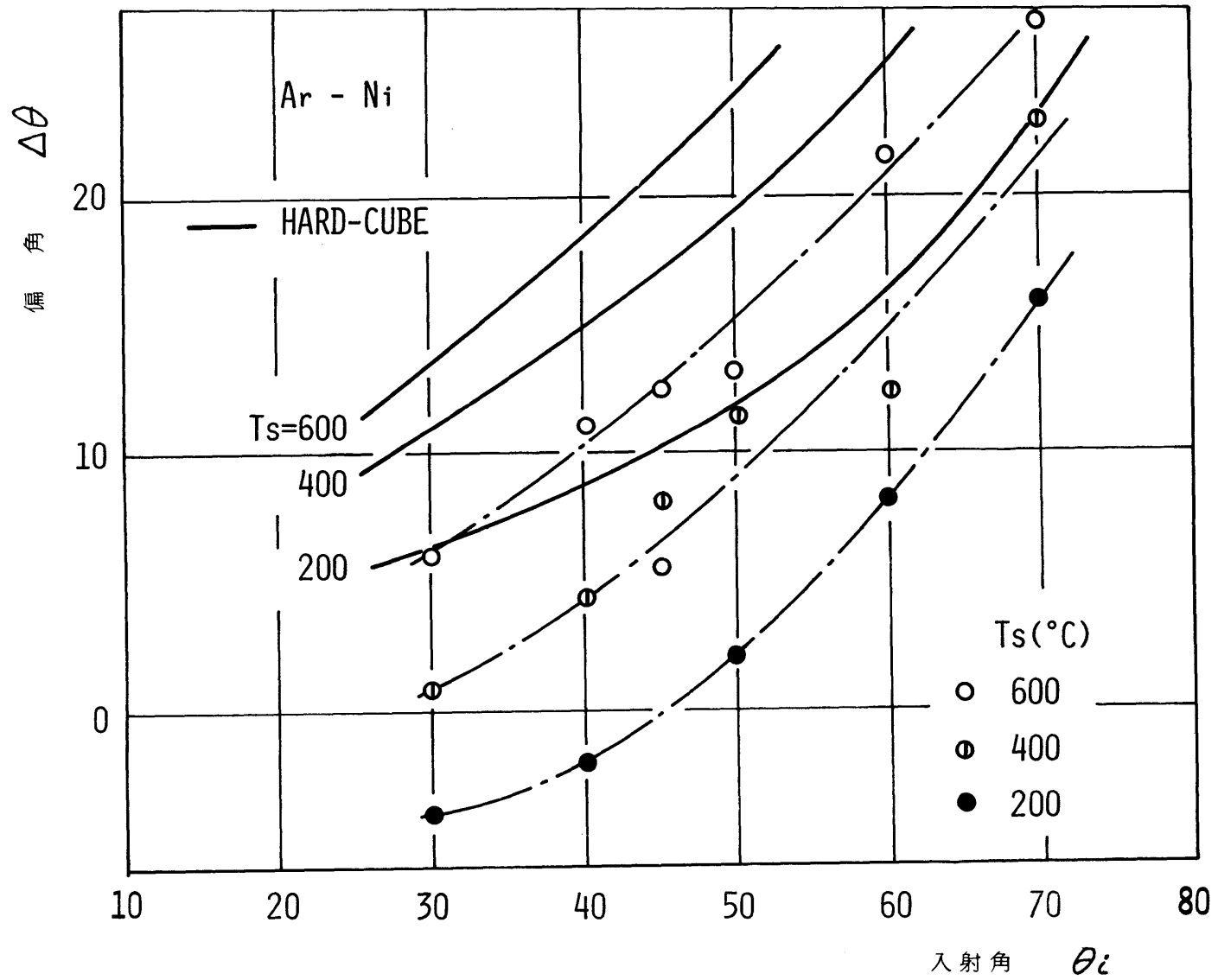


図 5 - 7 Hard-Cube 模型および実験結果の偏角の比較

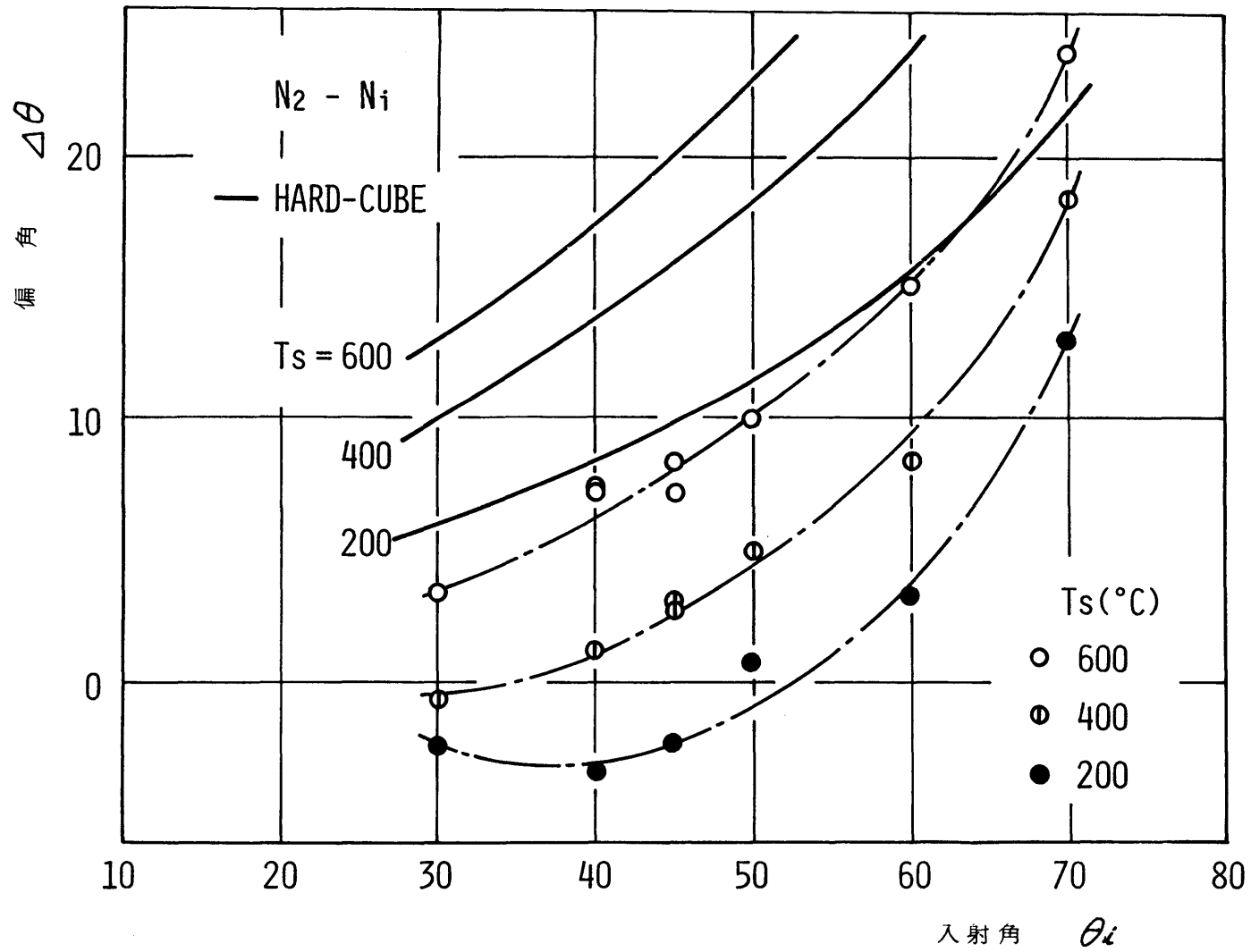


図5-8 Hard-Cube 模型および実験結果の偏角の比較

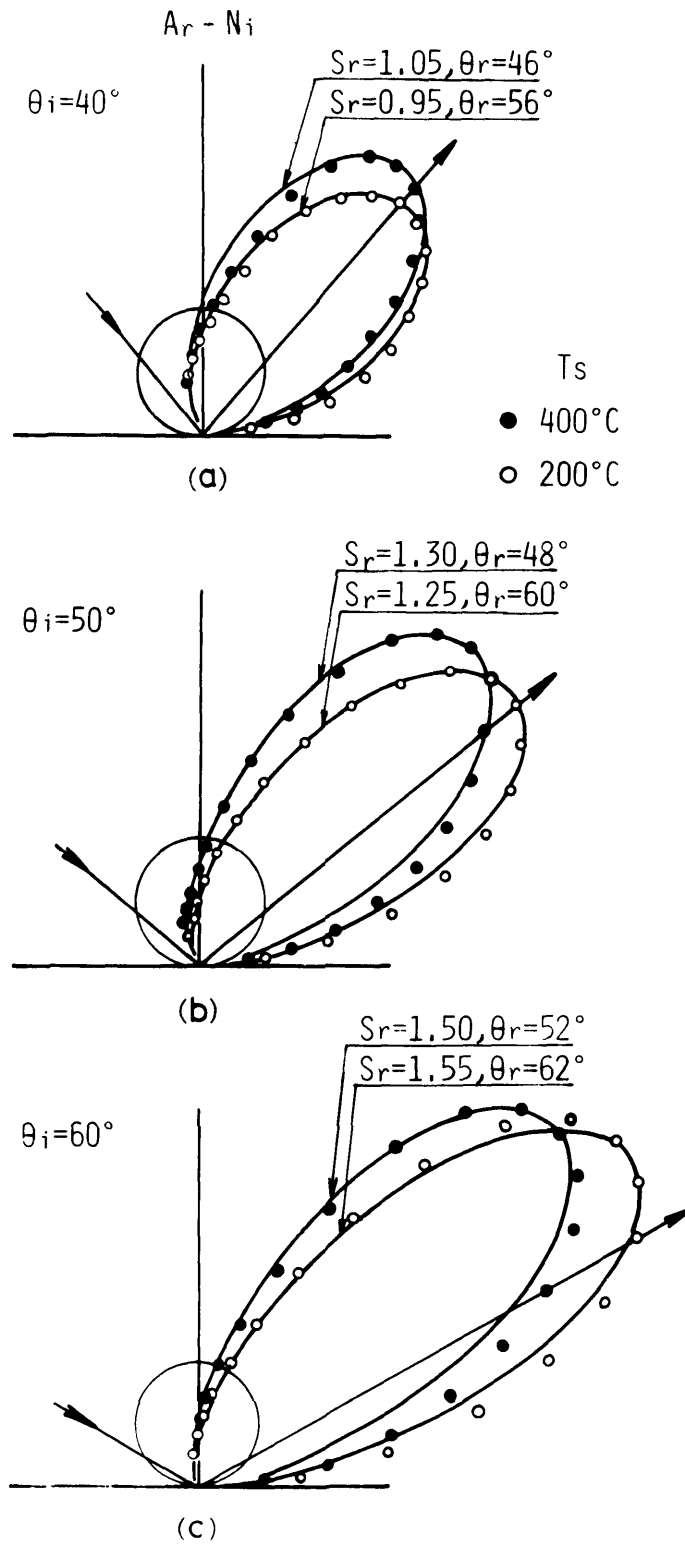
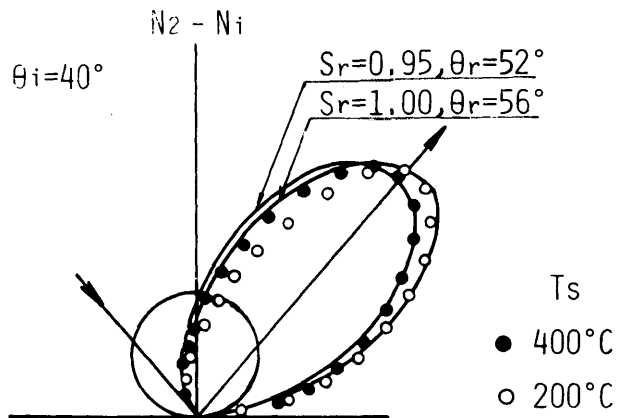
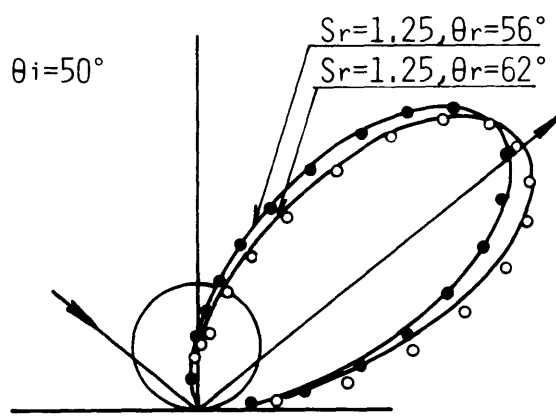


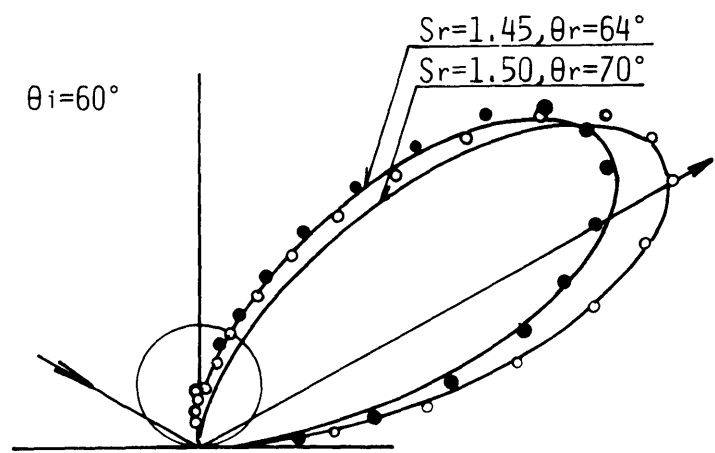
図 5 - 9 Nocilla 模型と実験結果の比較



(a)



(b)



(c)

図 5 - 1 0 Nocilla 模型と実験結果の比較

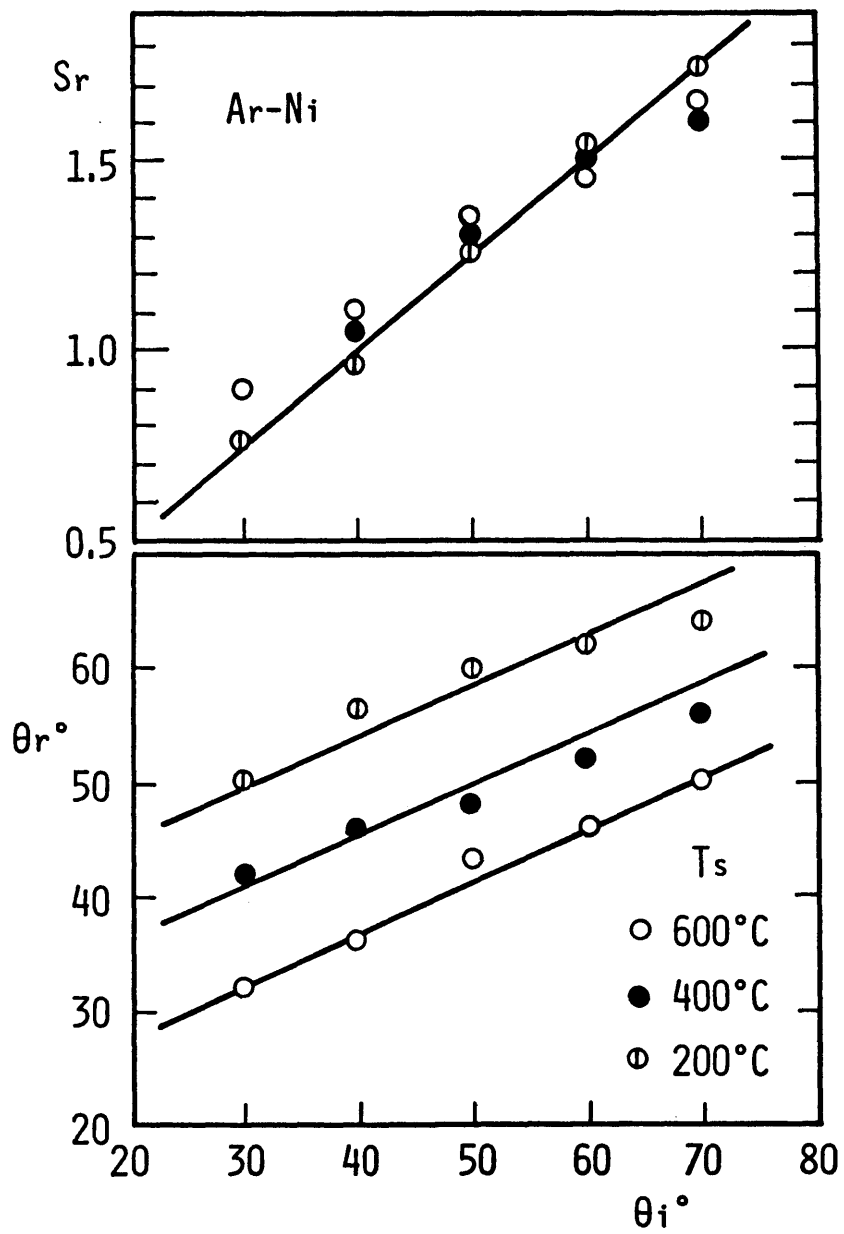


図 5 - 1 1 S_r , θ_r と入射角の関係

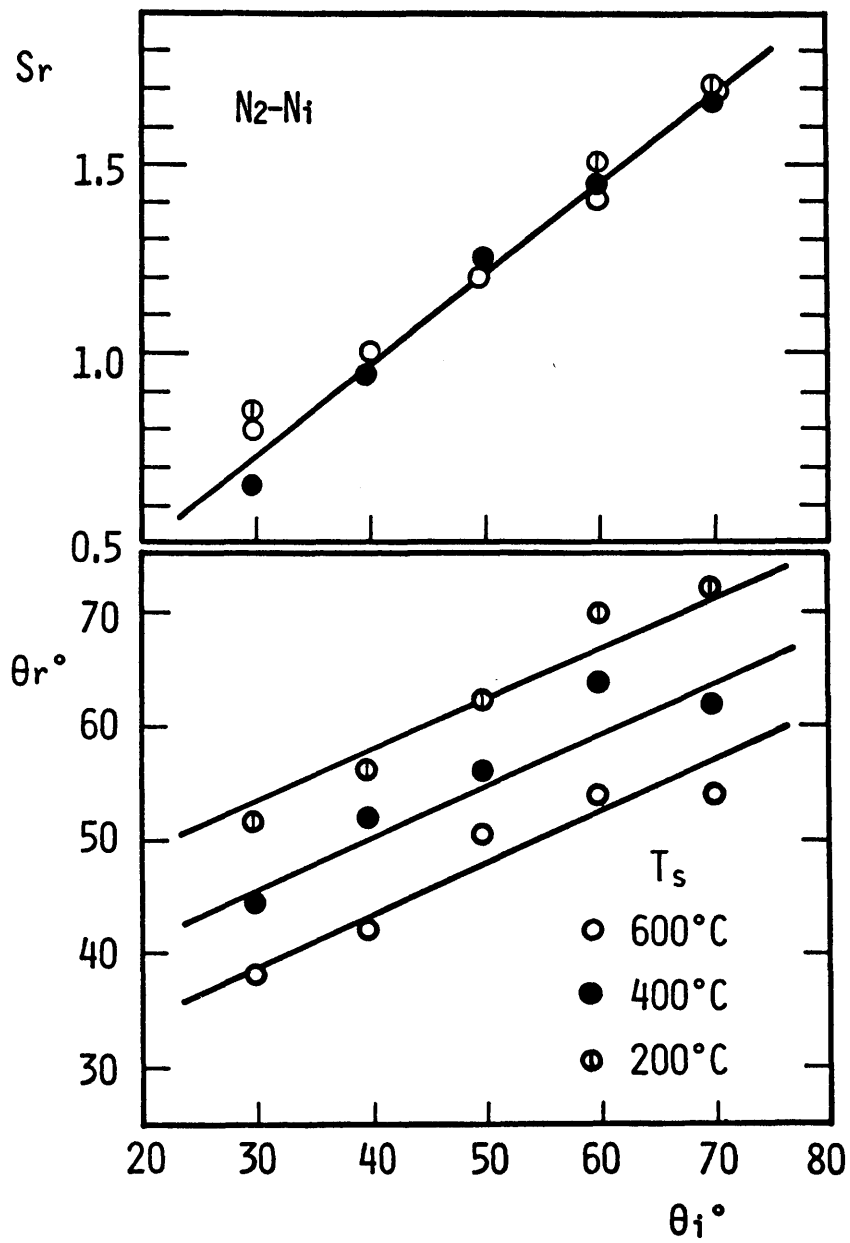


図 5 - 1 2 S_r , θ_r と入射角の関係

表5 - 1 実験と理論の特性比較

実験結果	Hard-Cube 模型
$\partial(\Delta\theta)/\partial T_s > 0$	$\partial(\Delta\theta)/\partial T_s > 0$
$\partial I_{\max}/\partial T_s > 0$	$\partial I_{\max}/\partial T_s > 0$
$\partial(\Delta\theta)/\partial m_g > 0$	$\partial(\Delta\theta)/\partial m_g > 0$
$\partial(\theta_{r\max})/\partial \theta_i > 0$	$\partial(\theta_{r\max})/\partial \theta_i > 0$

近年の真空技術の各種工業への応用の著しい発展は質の高い超高真空の必要性を増してきている。また宇宙開発の幕開けとともに稀薄気体中を飛行する人工衛星や飛行物体の抵抗の予測や原子力工業の発展にもなって稀薄混相流体の流動現象の解明の必要性も生じてきている。これらの諸分野に共通した最重要問題は固体壁面に衝突する気体分子の挙動現象に関する問題である。この気体の固体表面現象には、吸着、吸収、脱離、衝突反射、凝縮、化学反応、等々さまざまな現象が含まれておりそれらが複雑に絡み合っているため未解明の部分が多い。これらの根源を探るためには固体および固体表面の状態を明確にし気体分子と固体表面の干渉に関する素過程を明らかにする必要がある。この素過程を実験的に解明するには分子線技術を用いるのが最上の方法と考えられる。

本研究は、このような観点から、ノズル型の高強度分子線装置を用いて、工業的材料表面での気体分子の反射の現象を解明することを目的として行なったものである。以下、本研究により明らかにされた諸点について総括し結論とする。

まず、第1章では本研究で取扱い分子線を用いた気体分子と固体表面の干渉の研究が工業的諸分野で必要とされている理由を述べ、適用される範囲とその位置づけを説明した。

そして、気体と固体表面現象に関する従来の研究の経過と現状について概観し、本研究の意義と目的を明確にした。

第2章では、本研究に用いた分子線実験装置と関連計測機器の概略を説明し、発生した入射分子線の性質とそれを取巻く環境を述べた。試験室は油拡散ポンプで排気され、その圧力は $1 \sim 3 \times 10^{-8}$ Torr、標的表面温度は常温から 700°C まで連続的に変化する実験条件であることを明確にした。

第3章では、分子線実験装置によって発生する入射分子線の直径および装置の構成要素の配置精度誤差が、測定される反射分子数流束分布に与える影響について理論展開し、実験結果と比較検討した。

標的表面に衝突する分子は固体表面と完全に適応し、反射する分子の流束強度は cosine 法則に従っていると仮定して、実際に測定される分布に関して以下の結論を得た。

- (1) 入射分子線の直径の影響は、検出器の回転半径に対する分子線の標的上での衝突断面の長径の比 $D = d / (2r_0 \cos \theta_i)$ によって表わされる。Dが0の時、測定流束強度は cosine 分布となり、Dが0.4より大きい時、cosine分布からのゆがみは顕著になる。
- (2) 装置の構成要素の配置精度誤差の影響は、標的表面の正規の位置からのずれ量と検出器の回

転半径との比 t/r_0 、および衝突断面の長径と検出器の回転半径の比 $D=d/(2r_0 \cos \theta_i)$ の双方によって表わされる。これらの影響は入射角が表面接線に近づくほど顕著になる。例えば、 $\theta_i = 85^\circ$, $d/r_0 = 0.05$, $t/r_0 = 0.02$ の時、反射分子線の最大強度は -12° の所に現われ、 \cos 法則からの強度の見かけの誤差は約 57% となる。

第 4 章では、多結晶白金表面上でのアルゴンおよび窒素の挙動を調べるため、分子線の反射流束の空間分布を測定し、表面温度依存性について考察し、以下の結論を得た。

- (1) 多結晶白金表面に衝突するアルゴン原子、窒素分子ともに、表面温度が常温ないし 100°C の範囲では散乱反射を示す。
- (2) 表面温度 $100^\circ\text{C} < T_s < 700^\circ\text{C}$ の範囲では散乱反射と葉状反射の単純な重ね合わせから成り立っており、その割合は温度の増加とともに直線的に変化する。
- (3) 葉状反射の部分は Hard-Cube 理論と定性的によく一致するが、定量的なことについては明確な結論は得られていない。

第 5 章では、多結晶ニッケル表面上でのアルゴンおよび窒素の挙動変化の表面温度依存性について分子線法によって実験を行ない、得られた結果を表示する模型について議論し、以下の結論を得た。

- (1) 大気中に晒された多結晶ニッケル表面上での気体の反射過程は表面温度の上昇とともに変化する履歴現象を生じる。
- (2) しかし、一度 600°C 以上の高温で高真空中に放置された表面では再現性のある強い葉状反射分布が得られ、その分布は表面温度および入射角に一義的に依存する。
- (3) 得られた実験結果を稀薄気体力学の分野に適用するには、固体壁での境界条件として、単に二つの基本的パラメーターで反射分布を表示できる Nocilla 模型を用いると簡単かつ明瞭に表わすことが出来る。

謝

辞

本研究は昭和45年10月より昭和51年10月にわたり、名古屋大学工学部機械科水力実験室において、名古屋大学古屋善正教授の指導のもとに行なわれたものである。本論文を結ぶにあたり、本研究を始めて以来、長期間にわたって終始懇篤な指導と鞭撻を与えられた古屋善正教授に対し、衷心より深甚なる謝意を表す。

名古屋大学村上光清教授からは研究に対する有益な御教示と本論文をまとめるに際し、注意深い御検討をいただいた。ここに衷心より感謝の意を表す。また、本論文に対する種々の御注意と有益な御批判を賜った名古屋大学高浜平七郎教授、泉亮太郎教授に対し深厚なる謝意を表す。

また、本論文は三重大学藤本哲夫教授との共同研究として、*Japanese Journal of Applied Physics* などに公表した研究論文をまとめたものである。研究を始めて以来、常に変らぬ懇篤な指導助言を賜った藤本哲夫教授に対し、ここに謹んで感謝の意を表す。

名古屋大学水力実験室の皆様からは、中村育雄助教授の有益な御批判をはじめとして、榎田武広教務員、神田博邦技官、村上初男技官、朝倉栄次技官の方々から多大な御協力をいただいた。ここに厚く感謝の意を表す。さらに、共同研究者として尽力された、当時の大学院生滝川裕、滝昌弘両氏に厚く御礼申し上げる。

- (1) Stickney, R.E., "Atomic and Molecular Scattering from Solid Surfaces." *Advances in Atomic and Molecular Physics* Vol. III (ed. Bates, D.R. and Estermann, I.), Academic Press (1968), 1-39.
- (2) 熊谷寛夫, 富永五郎, "真空の物理と応用" 裳華房 (1970), 117-200.
- (3) 富永五郎, 辻 泰, "真空工学の基礎" 日刊工業新聞社 (1964), 93-129.
- (4) 山本恵彦 "分子ビームによる表面の研究" 応用物理 39 (1970), 1061~1066.
- (5) 槌田敦 "分子線による表面の研究" 応用物理 35 (1966), 842~849.
- (6) 楠 勲 "分子線—現状と将来" JASCO REPORT, 94~100.
- (7) Kennard, E.H., "Kinetic Theory of Gases", McGraw-Hill (1938), 304.
- (8) Knudsen, M., "Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren." *Ann. d. Phys.*, 28 (1909), 75.
- (9) Knudsen, M., "Molekularströmung des Wasserstoffs durch Röhren und des Hitzdrahtmanometer." *Ann. d. Phys.*, 35 (1911), 389.
- (10) Knudsen, M., "Das Cosineusgesetz in der Kinetischen Gastheorie." *Ann. d. Phys.*, 48 (1915), 1113.
- (11) Smoluchowski, M.v., "Zur kinetischen Theorie der Transpiration und Diffusion verdünnter Gase." *Ann. d. Phys.*, 33 (1910), 1559.
- (12) Knauer, F. and Stern, O., "Über die Reflexion von Molekularstrahlen." *Z. Physik*, 53 (1929), 779-791.
- (13) Estermann, I., Frisch, R. and Stern, O., "Monochromatisierung der de Broglie-Wellen von Molekularstrahlen" *Z. Physik*, 73 (1931), 348-365.
- (14) Frisch, R., "Anomalien bei der Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen II., *Z. Physik*, 84 (1933), 443-447.
- (15) Zahl, H.A. and Ellet, A., "Reflection of Mercury from Alkali Halide Crystals." *Phys. Rev.*, 38 (1931), 977-997.
- (16) Zabel, R.M., "The Reflection of Atomic Beams from Sodium Chloride Crystals." *Phys. Rev.*, 42 (1932), 218-228.
- (17) Kantrowitz, A. and Grey, J., "A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical." *Rev. Sci. Instr.*, 22 (1951), 328-332.

- (18) Kistiakowsky, G.B. and Slichter, W.P., "A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental" Rev. Sci. Instr., 22 (1951), 333-337.
- (19) Datz, S., Moore, G.E. and Taylor, E.H., "The Reflection of Modulated Helium and Deuterium Molecular Beam from Platinum Surface" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1963), Suppl. 2, Vol. 1, 347-361.
- (20) Smith, J.N., Jr. and Fite, W.L., "Recent Investigations of Gas-Surface Interactions Using Modulated-Atomic-Beam Techniques" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1963), Suppl. 2, Vol. 1, 430-453.
- (21) Saltsburg, H. and Smith, J.N., Jr., "Molecular-Beam Scattering from the (111) Plane of Silver" J. Chem. Phys. 45 (1966) 2175.
- (22) Hinchey, J.J. and Foley, W.M., "Scattering of Molecular Beam by Metallic Surface" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1966), Suppl. 3, Vol. 2, 505-517.
- (23) Knuth, E.L., "Supersonic Molecular Beams" Appl. Mech. Rev., 17 (1964), 751-762.
- (24) Anderson, J.B., Andres, R.P. and Fenn, J.B., "High Intensity and High Energy Molecular Beams" Advances in Atomic and Molecular Physics Vol. I (ed. Bates, D.R. and Estermann, I.), Academic Press (1965), 345-389.
- (25) Anderson, J.B., Andres, R.P. and Fenn, J.B., "Supersonic Nozzle Beams" Advances in Chemical Physics. Vol. 10, (ed. Ross, J.), Interscience Publ. (1966), 275-317.
- (26) Scott, J.E., Jr. and Drewry, J.E., "Characteristics of Aerodynamic Molecular Beam" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1963), Suppl. 2, Vol. 1, 516-538.
- (27) Parker, H., Kuhlthau, A.R., Zapata, R. and Scott, J.E., Jr., "The Application of Supersonic Beam Sources to Low-Density High-Velocity Experimentation" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1961), Suppl. 1, 69-79.
- (28) Fenn, J.B. and Deckers, J., "Molecular Beams from Nozzle Sources" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1963), Suppl. 2, Vol. 1, 497-515.

- (29) Hinchey, J.J. and Foley, W.M., "Scattering of Molecular Beams by Metallic Surfaces" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1966), Suppl. 3, Vol. 2, 505-517.
- (30) Moran, J.P., "Experiments on Scattering of Mono-Energetic Argon Beams by Heated Platinum." Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (1967).
- (31) Moran, J.P., "A Thermal Energy Molecular Beam Source for Use in Scattering Experiments" AIAA Journal, 8 (1970), 539.
- (32) Fite, W.L. and Datz, S., Ann. Rev. Phys. Chem. 14 (1963), 61.
- (33) Anderson, J.B. and Fenn, J.B., "Velocity Distributions in Molecular Beams from Nozzle Source" Phys. Fluids 8 (1965), 780-787.
- (34) Bossel, U., "Investigation of Skimmer Interaction Influences on the Production of Aerodynamically Intensified Molecular Beams" Univ. of California, Report No. As-68-6 (1968).
- (35) Hagena, O.F., "Velocity Distribution Measurements of Molecular Beams Scattered from Solid Surfaces" Appl. Phys. Letters 9 (1966), 385-387.
- (36) Fite, W.A. and Brackmann, R.T., "Collisions of Electrons with Hydrogen Atoms. I. Ionization" Phys. Rev. 112 (1958), 1141.
- (37) Stickney, R.E., "Atomic and Molecular Scattering from Solid Surfaces" Advances in Atomic and Molecular Physics Vol. III (ed. Bates, D.R. and Estermann, I.), Academic Press (1968), 11.
- (38) Hinchey, J.J. and Malloy, E.S., "Velocity of Molecular Beam Molecules Scattered by Platinum Surfaces" Fundamentals of Gas-Surface Interactions (ed. Saltzburg, H. et al.), Academic Press (1967), 448-460.
- (39) 山本恵彦 "分子線計測法" 日本物理学会誌 26 (1971), 629-636.
- (40) Yamamoto, S. and Stickney, R.E., "Analysis of "Lock-In" Detection of Modulated Molecular Beams Scattered from Solid Surface" J. Chem. Phys., 47 (1967) 1091-1099.
- (41) Hostettler, H.U. and Bernstein, R.B., "Improved Slotted Disk Type Velocity Selector for Molecular Beams" Rev. Sci. Instr., 31 (1960), 872-877.
- (42) 小寺熊三郎, 楠 勲, 理研シンポジウム「結晶表面による原子分子の散乱研究会」 (1971) 5.1~5.9

- (43) Hurlbut, F.C., "Studies of Molecular Scattering at the Solid Surface" *J. Appl. Phys.*, 28 (1957) 844-850.
- (44) Schaaf, S.A. and Chambré, P.L., "Flow of Rarefied Gases" *Fundamental of Gas Dynamics* (ed. Howard, W.E.), Princeton Univ. Press, (1958), 687-739.
- (45) Schaaf, S.A., "Mechanics of Rarefied Gases" *Handbuch der Physik*, Bd. VIII (ed. Flugg, H. von S.), Springer (1963), 591-624.
- (46) Kogan, M.N., "Rarefied Gas Dynamics" (Trans. ed. Trilling, L.), Plenum Press, New York (1969), 401-500.
- (47) Hinchey, J.J. and Shephard, E.F., "Molecular Beam Scattering from Surfaces of Various Metals" *Rarefied Gas Dynamics*, Academic Press (1967), Suppl. 4, Vol. 1, 239-252.
- (48) Smith, D.L. and Merrill, R.P., "Concurrent Low Energy Electron Diffraction and Deuterium Molecular Beam Scattering Studies of Clean and Pt(111)" *Rarefied Gas Dynamics*, Academic Press (1969) Suppl. 5, Vol. 2, 1159-1164.
- (49) Merrill, R.P. and Smith, D.L., "The Scattering of Deuterium Molecular Beams from Graphite overgrowths on Platinum Crystals" *Surf. Sci.* 21 (1970), 203-207.
- (50) Smith, D.L. and Merrill, R.P., "Ethylene Adsorption on Pt(111)" *J. Chem. Phys.* 52 (1970), 5861-5872.
- (51) Stoll, A.G., Smith, D.L. and Merrill, R.P., "Scattering of the Rare Gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe) from Platinum (111) Surface" *J. Chem. Phys.* 54 (1971), 163-169.
- (52) West, L.A. and Somorjai, G.A., "Effect of Surface Disorder, Various Surface Structures of Chemisorbed Gases and Carbon on Helium Atomic Beam Scattering from the (100) Surface of Platinum" *J. Chem. Phys.* 54 (1971), 2864.
- (53) Moran, J.P., Wachman, H.Y. and Trilling, L., "Time of Flight Measurements in an Argon Beam Reflected by a Heated Platinum Target" *Fundamentals of Gas-Surface Interactions* (ed. Saltsburg, H. et al.), Academic Press (1967), 461-479.
- (54) Moran, J.P., "Experiments on Scattering of Mono-Energetic Argon Beams by Heated Platinum" Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (1968), Report T68-1.
- (55) Moran, J.P., Wachman, H.Y. and Trilling, L., "Scattering of Monoenergetic Argon Beams from Heated Platinum: Planer Time-of-Flight Measurements" *Phys. Fluids* 12 (1969), 987-994.

- (56) Smith, J.N., Jr., "Scattering of Atomic Beams by Polycrystalline Nickel" J. Chem. Phys. 40 (1964), 2520-2527.
- (57) Fisher, S.S., Hagen, O.F. and Wilmoth, R.G., "Flux and Speed Distributions of Molecular Beams after Scattering by Metal Surfaces" J. Chem. Phys. 49 (1968), 1562-1571.
- (58) Smith, D.P., "Scattering of Low-Energy Nobel Gas Ions from Metal Surfaces" J. Appl. Phys., 38 (1967), 340-347.
- (59) Smith, J.N., Jr. and Saltsburg, H., "Atomic-Beam Scattering from Epitaxially Grown Gold Films" J. Chem. Phys. 40 (1964), 3585-3591.
- (60) Saltsburg, H. and Smith, J.N., Jr., "Molecular Beam Scattering from Solid Surface" Fundamentals of Gas-Surface Interactions (ed. Saltsburg, H. et al.), Academic Press (1967), 370-391.
- (61) Saltsburg, H. and Smith, J.N., Jr., "Molecular-Beam Scattering from the (111) Plane of Silver" J. Chem. Phys. 45 (1966), 2175-2183.
- (62) Palmer, R.L., Saltsburg, H. and Smith, J.N., Jr., "Scattering of ^3He , ^4He and the Hydrogenic Molecules from the (111) Plane of Ag" J. Chem. Phys. 50 (1969), 4661-4671.
- (63) Smith, J.N., Jr. and Fite, W.L., "Reflection and Dissociation of H_2 on Tungsten" J. Chem. Phys. 37 (1962), 898.
- (64) Yamamoto, S. and Stickney, R.E., "Molecular Beam Study of the Scattering of Rare Gases from the (110) Face of a Tungsten Crystal" J. Chem. Phys. 53 (1970), 1594-1604.
- (65) Weinberg, W.H. and Merrill, R.P., "Atomic and Molecular Diffraction of Helium and Deuterium from a Tungsten Carbide Surface Characterized by Low-Energy Electron Diffraction" Phys. Rev. Letts. 25 (1970), 1198-1201.
- (66) Tendulkar, D.V. and Stickney, R.E., "Diffraction of Helium Atoms from a Tungsten (112) Crystal Surface" Surf. Sci. 27 (1971), 516-522.
- (67) Oostrom, A., "Adsorption of Nitrogen on Single-Crystal Faces of Tungsten" J. Chem. Phys. 47 (1967), 761-769.
- (68) Shelton, H. and Cho, A.Y.H., "Evaporative Lifetime of Copper, Chromium, Beryllium, Nickel, Iron, and Titanium on Tungsten and Oxygenated Tungsten" J. Appl. Phys. 37 (1966), 3544-3548.

- (69) Crews, J.C., "Scattering of Helium and Argon from the Cleavage Plane of Lithium Fluoride" J. Chem. Phys. 37 (1962), 2004-2008.
- (70) Crews, J.C., "Scattering of Helium from the Cleavage Plane of Lithium Fluoride" Fundamentals of Gas-Surface Interactions (ed. Saltsburg, H. et al.), Academic Press (1967), 480-492.
- (71) O'Keefe, D.R., Smith, J.N., Jr., Palmer, R.L. and Saltsburg, H., "Comparisons of the Reflection and Diffraction of ^3He , ^4He , H_2 and D_2 from the (001) Surface of LiF" J. Chem. Phys., 52 (1970), 4447.
- (72) O'Keefe, D.R., Smith, J.N., Jr., Palmer, R.L. and Saltsburg, H., "Intensity Data for the Reflection and Diffraction of ^3He , ^4He , H_2 and D_2 from the (001) Surface of LiF" Surf. Sci., 20 (1970), 27-43.
- (73) Smith, J.N., Jr., O'Keefe, D.R. and Palmer, R.L., "Rare-Gas Scattering from LiF: Correlation with Lattice Properties. II" J. Chem. Phys. 52 (1970), 315.
- (74) Lennard-Jones, J.E. and Strachan, C., "The Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces I-The Activation of Adsorbed Atoms to Higher Vibrational States" Proc. Roy. Soc., A150 (1935), 442-455.
- (75) Lennard-Jones, J.E. and Devonshire, A.F., "The Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces III-The Condensation and Evaporation of Atoms and Molecules" Proc. Roy. Soc., A156 (1936), 6-28.
- (76) Devonshire, A.F., "The Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces VIII - The Exchange of Energy Between a Gas and a Solid" Proc. Roy. Soc. A158 (1937), 268.
- (77) Gilbey, D.M., "A Re-Examination of Thermal Accommodation Coefficient Theory" J. Phys. Chem. Solids 23 (1962), 1453.
- (78) Gilbey, D.M. and Goodman, F.O., Amer. J. Phys. 34 (1966), 143.
- (79) Beder, E., "On the total Force of Elastic Scattering-Neutral Particles and Perfect Crystal" Surf. Sci. 1 (1964), 242.
- (80) Allen, R.T. and Feuer, P., "Vibrational Energy Exchange for a Morse Potential Interaction" J. Chem. Phys. 40 (1964), 2810-2812.

- (81) Allen, R.T. and Feuer, P., "Effect of Surface Impurities on the Thermal Accomodation Coefficient" J. Chem. Phys. 43 (1965), 4500-4505.
- (82) Feuer, P., "Theory of the Thermal Accomodation Coefficients of a Diatomic Gas" J. Chem. Phys., 39 (1963), 1311-1317.
- (83) Cabrera, N.B., "The Structure of Crystal Surfaces" Disc. Fard. Soc. 28 (1959), 16.
- (84) Zwanzig, R.W., "Collision of a Gas Atom with a Cold Surface" J. Chem. Phys. 32 (1960), 1173-1177.
- (85) McCarroll, B. and Ebrlich, G., "Trapping and Energy Transfer in Atomic Collisions with a Crystal Surface" J. Chem. Phys. 38 (1963), 523-532.
- (86) McCarroll, B., "Trapping and Energy Transfer in Atomic Collisions with a Crystal Surface. II Impurities." J. Chem. Phys. 39 (1963), 1317-1326.
- (87) Goodman, F.O., "The Dynamics of Simple Cubic Lattices. I Applications to the theory of Thermal Accommodation Coefficients." J. Phys. Chem. Solids 23 (1962), 1269-1290.
- (88) Goodman, F.O., "The Dynamics of Simple Cubic Lattices II The Effects of Surface Impurities on the Lattice Motion" J. Phys. Chem. Solids 23 (1962), 1491-1502.
- (89) Goodman, F.O., "On the Theory of Accommodation Coefficients III Classical Perturbation Theory for the Thermal Accomodation" J. Phys. Chem. Solids 24 (1963), 1451-1466.
- (90) Goodman, F.O., "On the Theory of Accommodation Coefficients IV Simple Distribution Function Theory of Gas-Solid Interaction Systems" J. Phys. Chem. Solids 26 (1965), 85-105.
- (91) Goodman, F.O., "Preliminary Results of a Three-Dimensional Hard-Spheres Theory of Scattering of Gas Atoms from a Solid Surface" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1967), Suppl. 4, 35-48.
- (92) Goodman, F.O., "Quantum Mechanical Basis for the Cubes Models in Gas-Surface Scattering Theory and an Experimental Test" J. Chem. Phys. 53 (1970), 2281-2283.
- (93) Cabrera, N., Celli, V., Goodman, F.O. and Manson, R., "Scattering of Atoms by Solid Surfaces I" Surf. Sci. 19 (1970), 67.

- (94) Goodman, F.O., "Scattering of Atoms by Solid Surfaces II Calculations for the elastic Scattering of ^3He and ^4He by LiF" Surf. Sci. 19 (1970), 93-108.
- (95) Goodman, F.O., "Scattering of Atoms by Solid Surface" Surf. Sci. 24 (1971), 667-699.
- (96) Goodman, F.O., "Review of the Theory of the Scattering of Gas Atoms by Solid Surfaces" Surf. Sci. 26 (1971), 327-362.
- (97) Logan, R.M. and Stickney, R.E., "Simple Classical Model for the Scattering of Gas Atoms from a Solid Surface" J. Chem. Phys. 44 (1966), 195-201.
- (98) Logan, R.M., Keck, J.C. and Stickney, K.E., "Simple Classical Model for the Scattering of Gas Atoms from a Surface Additional Analysis and Comparisons" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1967) Suppl. 4, Vol. 1, 49-66.
- (99) Stickney, R.E., "Atomic and Molecular Scattering from Solid Surface" Advances in Atomic and Molecular Physics Vol. III (ed. Bates, D.R. and Estermann, I.), Academic Press (1968), 1-39.
- (100) Stickney, R.E., Logan, R.M., Yamamoto, S. and Keck, J.C., "Simple Classical Model for the Scattering of Gas Atoms from a Solid Surface III Analysis for Monoenergetic Beams and Lock in Detector Systems" Fundamentals of Gas-Surface Interactions (ed. Saltsburg, H. et al.), Academic Press (1967), 422-434.
- (101) Logan, R.M. and Keck, J.C., "Classical Theory for the Interaction of Gas Atoms with Solid Surfaces" J. Chem. Phys. 49 (1968), 860-876.
- (102) Oman, R.A., Bogan, A., Weiser, C.H. and Li, C.H., "Interactions of Gas Molecules with an Ideal Crystal Surface" AIAA Journal 2 (1964), 1722-1730.
- (103) Oman, R.A., Bogan, A. and Chou, H.L., "Calculations of the Interactions of Diatomic Molecules with Solid Surfaces" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1967), Suppl. 4, Vol. 1, 83-100.
- (104) Oman, R.A., "Numerical Calculations of Gas-Surface Interactions" AIAA Journal 5 (1967), 1280-1287.
- (105) Oman, R.A., "Numerical Experiments on Scattering of Nobel Gases from Single-Crystal Silver" J. Chem. Phys. 48 (1968), 3919-3929.

- (106) McClure, J.D. and Wu, Y., "Atomic and Molecular Scattering from Solids. II Comparison of Classical Scattering Models in Relation to Experiment" J. Chem. Phys. 51 (1969), 1687-1700.
- (107) Raff, L.M., Lorenzen, J. and McCoy, B.C., "Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. I." J. Chem. Phys. 46 (1967), 4265-4274.
- (108) Lorenzen, J. and Raff, L.M., "Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. II Three-Dimensional Treatment" J. Chem. Phys. 49 (1968), 1165-1177.
- (109) Lorenzen, J. and Raff, L.M., "Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. III Adsorbed Particles and Lattice Impurities" J. Chem. Phys. 52 (1970), 1133-1142.
- (110) Lorenzen, J. and Raff, L.M., "Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. IV Spatial and Velocity Distributions" J. Chem. Phys. 52 (1970), 6134-6140.
- (111) Lorenzen, J. and Raff, L.M., "Quantitative Comparison of Gas-Surface Theory with Molecular Beam Data" J. Chem. Phys. 54 (1971), 674-679.
- (112) Tsuchida, A., "Scattering of molecules by a crystal surface" Surf. Sci. 14 (1969), 375.
- (113) 榎田敦 理研シンポジウム「結晶表面による原子分子の散乱研究会」(1971), 8.1-8.14, 9.1-9.20.
- (114) Chiang, K.C. and Knuth, E.L., "Interactions of Hyperthermal Gas Particles with Contaminated Surface" J. Chem. Phys., 53 (1970), 2133-2142.
- (115) Somorjai, G.A. and Szalkowski, F.J., "Simple Rules to Predict the Structure of Adsorbed Gases on Crystal Surface" J. Chem. Phys. 54 (1971), 389-399.
- (116) Fujimoto, T. and Hayashi, T., "On the Distortion of Scattering Patterns of Molecular Beams from Solid Surfaces" Japan. J. appl. Phys. 13 (1974), 334-340.
- (117) Nocilla, S., "The Surface Re-Emission Law in Free Molecule Flow" Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1963), Suppl. 2., Vol. 1, 327-346.
- (118) Hurlbut, F.C. and Sherman, F.S., "Application of the Nocilla Wall Reflection Model to Free-Molecule Kinetic Theory" Phys. Fluids 11 (1968), 486-496.

- (119) Cook, G.E., "Sattellite Drag Coefficients" Space Sci. 13 (1965), 929-946.
- (120) Nocilla, S., "Deternazione teorica delle forze aerodinamiche su satellite" Aerotec Missile Spazio 51 (1972), 323-334.
- (121) Berman, A.S. and Maegley, W.J., "Internal Rarefied Gas Flow with Backscattering" Phys. Fluids 15 (1972), 772-779.
- (122) Narusawa, U. and Springer, G.S., "Measurement of the Condensation Coefficient of Mercury by a Molecular Beam Method" Trans. ASME J. Heat Transfer, (1975), 83-87.
- (123) Brackmann, R.T. and Fite, W.L., "Condensation of Atomic and Molecular Hydrogen at Low Temperatures" J. Chem. Phys. 34 (1961), 1572-1579.
- (124) Bark, P. and Nikuradse, A., "Recherches expérimentales sur la distribution de l'intensité des jets moléculaires réfléchis en fonction du degré de rugosité sur les surfaces de laiton" Entropie 18 (1967), 111-114.
- (125) O'Keefe, D.R. and Palmer, R.L., "Atomic and Molecular Beam Scattering from Macroscopically Rough Surfaces" J. Vac. Sci. Tech. 8 (1971), 27-30.
- (126) Healy, T.J., "The Scattering of Particles from Rough Surfaces" Fundamentals of Gas-Surface Interactions (ed. Saltsburg, H. et al.), Academic Press (1967), 435-447.
- (127) 蟻川達男 "化学加速器" 応用物理 43 (1974), 815-823
- (128) Madix, R.J. and Schwartz, J.A., "Chemical Reflaxation Molecular Beam Studies of Reactive Gas-Solid Scattering I. Reaction of Silicon and Germanium with Molecular Chlorine" Surf. Sci. 24 (1971), 267-287.
- (129) Madix, R.J., Parks, R. and Susu, A.A., "Chemical Relaxation Molecular Beam Studies of Reactive Gas-Solid Scattering" II Reaction of ozone with Heated Germanium Surfaces" Surf. Sci. 24 (1971), 288-301.
- (130) 楠 勲, 友田真二, "分子線を用いた吸着現象の研究" 応用物理 43 (1974), 893-908.
- (131) 高橋清 "分子線結晶成長" 応用物理 43 (1974), 547-561.
- (132) King, J.G. and Bigas, W.R., "Molecular Scanner" Nature 222 (1969), 261-262.
- (133) Cho, A.Y., "GaAs Epitaxy by a Molecular Beam Method" J. Appl. Phys., 42 (1971), 2074-2080.

- (134) Cho, A.Y. and Stokowsk, S.E., "Molecular Beam Epitaxy and Optical Evaluation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ " Solid State Comm. 9 (1971), 565-568.
- (135) Cho, A.Y. and Hayashi, I., "Surface Structures and Photoluminescence of Molecular Beam Epitaxial Films of GaAs" Solid State Electronics, 14 (1971), 125-132.
- (136) Furuya, Y., Fujimoto, T. and Hayashi, T., "Experiments on Scattering of Molecular Beams on Polycrystalline Platinum Surfaces" Japan. J. appl. Phys. 15 (1976), 2413-2420.
- (137) Fujimoto, T., Furuya, Y., Hayashi, T. and Takigawa, H., "Scattering of Molecular Beams on the Polycrystalline Nickel Surface" Presented at the 10th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Aspen, Colorado, July 19-23, 1976, Suppl. to be published.

発表論文 11 について業績

本論文に関係あるもの

- 1 "On the Distortion of Scattering Patterns of Molecular Beams from Solid Surfaces" Japan. J. appl. Phys., Vol. 13 (1974), p. 334-340.

共著者 藤本哲夫

- 2 "Experiments on Scattering of Molecular Beams on Polycrystalline Platinum Surfaces" Japan. J. appl. Phys., Vol. 15 (1976), p. 2413-2420.

共著者 古屋善正, 藤本哲夫

- 3 "Scattering of Molecular Beams on the Polycrystalline Nickel Surface" 10th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, July 18-23, 1976, Snowmass, Colorado, Proceeding of 10th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Progress series, AIAA, (in printing).

共著者 藤本哲夫, 古屋善正, 滝川裕