クライオポンプ，クライオソーブションポンプで 問題になる凝縮ガスについてのコメント

阿 部 仁 志*

(昭和54年9月15日 受理)

A Comment for the Characteristics of Solid Gas Layers Used for the Cryosorption Pump

Hitoshi ABE

(Fritz-Harber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Dahlem, Berlin, Germany)

(Received September 15, 1979)

1. はじめに

クライオポンプが実用化されてから久しいが，特定の使用又は特定の研究室から出て気軽に使えるようになったのは最近の事である**．それは液体ヘリウムを使わなくてもクライオポンプを使えるようになったという事，すなわち十分に信頼性のある5,000時間程主要補修なしで運転できる小型冷凍機が市場に出回ると機を一にしている¹⁾．著者が使用していたフィリップ社のK-20は二段冷凍式で60分程で最低温度 $T_K \approx 14$ K に到達し，クライオポンプとして使用した場合，真空度はやや遅れて最高になった．クライオポンプの利点としてクリーンな真空である事，相対排気速度が大きい事 ($S/S_0 \approx 1$)，形状を自由に取れる事，排気容量を大きく取れる事 ($1 \sim 10^6$ l/s) 等々がある．しかし超高真空領域で問題になるのは常に水素である．これがクライオポンプの下限圧力を決めてしまう．そこで考え出されたのがクライオトラッピングであるが，これは水素を排気するのにはほぼ同量の重いガスを導入するために下限圧力はあまり低くできない^{2,3)}．一方，十分に低温で凝縮した固体ガス層が多孔質であり，多量の水素を吸着するという現象が発見され，凝縮ガス層を吸着媒として用いる研究がなされてきた^{4,5)}．

この凝縮ガス層を吸着媒として使用する際に注意する点がある．それは分子ガスの場合，15K 以下で凝縮さ

せた時相転移を起こし，瞬間的にエネルギーを放出し一種の annealing 効果を引き起こすため吸着量が減少し，すでに吸着していた水素を大量に放出し真空系を破壊する危険性がある事である．この現象は比較的古くから知られていた⁶⁾．1960年，Hemstreet らは4 K のクライオ面で N_2 を凝縮させていた時に，断続的な熱放出がありその際に真空度が悪くなる事を観測している．又，極性ガスの場合100 K 以下で凝縮したガス層が帯電し，0.01 cm の固体 CO 層で表面電位が1,000 V 程にも達する現象がみられた¹¹⁾．ここでは，クライオポンプ，ソーブションポンプを使用する際に問題となる凝縮ガスの特性についてコメントしたい．

2. 凝縮ガス層の annealing

凝縮ガス層の多孔質性については前稿で述べた⁷⁾．凝縮温度を下げていくと，固体ガス層はしだいに多孔質的になっていき水素の吸収量が増える．凝縮のあるガスの三重点 (T_{trp}) の10分の1ぐらいの温度で吸収量は最大になる．例えば Xe の場合13K 近傍である．13K で凝縮した Xe 層を ~ 30 K で1時間程 annealingすると，凝縮ガス層が密になるためその水素吸収量は $\frac{1}{3}$ 程度になってしまう⁸⁾．凝縮ガスは固有の annealing 温度をもつ．例えば Ar, Kr, Xe では12, 16, 22Kであり，この固有温度を越えたと層は急に，annealing される⁹⁾．Table 1 に凝縮ガス層の最適凝縮温度とその annealing 温度を示す．

一方，0.1 T_{trp} 温度以下でつくった凝縮ガス層では水素吸収量は減少する．これは grain size が小さくなりすぎて，grain 境界の空間が閉ざされたり，grain 境界の空

*マックスプランク研究所フリッツハーバー研究所 (西独ベルリン市ダレム)

**1975年の夏に CTI (U.S.A.) の技術部長は，Berlin で3年後にCTI はクライオポンプを年間1000台の量産体制にすると語っていた．

Fig. 1 The Dubinin-Radushkevich-Kaganar monolayer sorption capacity of solid rare gas and molecular gas layers as a function of the condensation temperature.

間そのものが小さくなりすぎてもはや水素を吸収し得なくなってしまう事に起因する⁸⁾。ここで希ガスと違って分子ガスの場合には興味深い事が起こる。C₂H₆やC₃H₈などは低温側で再び水素の吸収量が増える。**Fig. 1**に固体希ガスと分子ガスの水素に対する吸着量の凝縮温度依存性を示す。

分子ガスの場合も、凝縮温度を下げていくと水素に対する吸着量は増加し、0.1 T_{irp} 温度近傍で最大になり、さらに低温では減少する。しかし、C₂H₆では5 K、C₃H₈では7 K 近傍で吸収量は最低となり、さらに低温側では増加している。C₂H₆やC₃H₈を10K 以下で凝縮する時、クライオ面の温度が断続的に上昇するのが観測された。

3. 凝縮分子ガスの断続的熱放出

Fig. 2にCO₂を5.35K で凝縮している時の光干渉シグナルと、クライオ面の温度の時間推移を示す。この実験は、凝縮ガスの密度を測定するためになされた¹⁰⁾。クライオスタットは continuous flow 原理によって操作され、温度はクライオ面のすぐ下にうめこまれているカーボン抵抗体によって測定される。光干渉パターンは、レーザー光がクライオスタットの金属表面（銅板上に金を蒸着してある）と連続的に凝縮しているガス層表面からの反射光が干渉する事によって得られる。矢印の所でレーザー光干渉パターンに断層があり、シグナルのピーク間隔の幅が大きくなっている。この事はこの瞬間に凝縮ガス層が密になった事を示している。同時にクライオ面の温度が急に上昇している事から、瞬間的に熱放出があった事がわかる。この相転移のあった時に放出される熱量を計測してみると、二つの相転移の間に凝縮したCO₂の総凝縮エネルギーの約1%で、放出時間は10⁻³秒以下であった¹⁰⁾。この放出エネルギーが凝縮ガス層の表面を瞬間的に数十度上昇させ、annealingし、表面ガス層を密にする。これが光干渉パターンの断層の原因である。

Fig. 3にC₄H₁₀の凝縮の際に観測されたクライオ面の温度の飛びを示す。低温程頻度は高くなっているが、一度に放出するエネルギーの量は小さくなっている。3 Kの近傍では、1秒に1回程にも達する。これがC₂H₆やC₃H₈で低温側でもう一度水素の吸収量を増加させる原因である。頻繁に生ずる熱放出が、ほどよい大きさの grain size を作ってくれるものと思われる。一般にこの断続的なエネルギーの放出は、凝縮温度が低い程、凝縮速度が大きい程頻繁に起こる。

C₄H₁₀を14Kで凝縮させ、エネルギー放出の生ずる前後で水素吸着の実験をすると、吸着量が数倍の違いがあらわれ、又水素に対する相対排気速度がすぐに小さくなる事が観測された。これはパルスエネルギーの放出で、凝縮ガス層表面が annealing され、密になり、水素が容易により多孔質的な内部へ拡散していくのを妨げているためである。(図13, 文献7)

Table 1 The optimum condensation temperature range in which solid gas layers have the maximum sorption capacity for He, H₂, and D₂ and their annealing temperatures.

	Ar	Kr	Xe	SF ₆	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Optimum condensation temperature range (K)	3.5	7.0	8.0	0	8.0	7.0	10	12
	—	—	—	—	—	—	—	—
	8.0	14.0	18.0	15	20	15	17	20
Annealing temperature (K)	12	16	22	30	30	20	25	35

Fig. 2 The temperature of the cryosurface and the interferometric signal during the CO_2 condensation with a admittance rate of $10^{-2} \text{ Torr. ls}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ as a function of the condensation time and a schematic illustration of the experimental set-up.

Fig. 3 The temperature jumps of the cryosurface during C_4H_{10} condensation at the admittance rate of $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ Torr. ls}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

4. 凝縮極性分子ガス層の帯電現象

永久双極子モーメントを持つ分子ガス（極性分子）が十分に低い温度（ $T \leq 0.4 T_{\text{irp}}$ ）で凝縮した時に、凝縮ガ

ス層が帯電する現象がある¹¹⁾。 10^{-2} cm の厚さの極性分子ガス層で、表面電位は $1,000 \text{ V}$ 以上にもなる。Ne, Ar, CO_2 のような永久双極子モーメントを持たないガスには、この帯電現象はない。 **Fig. 4** に CO を $10^{-2} \text{ Torr. l/s}$

Fig. 4 The polarization degree of solid CO layers as a function of the condensation temperature.¹¹⁾ The surface potential, which is the potential difference between the top of solid gas layers and the cryosurface, is given at the CO layer thickness of 10^{-2} cm.

Fig. 5 The polarization degree of solid molecular gas layers as a function of the condensation temperature.¹¹⁾

cm^2 で凝縮させた時に現われる固体ガス層の分極度の凝縮温度依存性を示す。ここで分極度は、凝縮 CO ガスが完全にその双極子モーメントの向きをそろえた時を 1 としている。固体 CO ガス層の分極度は、その凝縮温度に大きく依存しその符号をも変える。この分極度の変化は、凝縮基盤をガラス、銀、銅と変えてもその材質には依存しなかった¹¹⁾。

Fig. 4 には凝縮 CO 層が 10^{-2}cm の厚さの時の表面ポテンシャルの値をも同時に示してある。5 K で凝縮した固体 CO 層は、2,000V の表面電位を基盤との間にもつ事になる。

Fig. 5 にいろいろな固体極性分子ガス層の分極度を凝

縮温度の関数として示した。

CO, NO, N_2O のような小さな永久双極子モーメント ($\mu \sim 10^{-1}\text{Debye}$) を持つ分子は、非常に大きな分極度を示す。しかし H_2O , SO_2 のように大きな永久双極子モーメント ($\mu < 10^0\text{Debye}$) を持つ分子は小さな分極度しか示さず、凝縮温度変化も単調である。NO にいたっては、理論的に考えられる最高の値* ($\bar{\mu}/\mu=0.5$) に近い値にまで達する。

双極子モーメントは結晶内では互いに打ち消し合うために、結晶全体としてはゼロになるが、四重極子モーメントの相互作用エネルギーは凝縮エネルギーの 10~20%。

*四重極子モーメント間相互作用があるため

程にもなる¹²⁾。又これらのガスが完全に無秩序固体であるならば、双極子モーメントの和は同様にゼロになってしまう。低温で凝縮した固体ガス層は完全結晶を作れず、又完全なアモルファスとなる事もなく微結晶体の集合と考えられる^{7,8)}。この微結晶体の大きさ、形状などは、その生成条件に依存する。極性分子の微結晶体では双極子モーメントがそろえる事ができるために、層全体として分極現象が観測される。

Table 2 に極性分子の特性を示す。分子場の強さ $|\vec{E}|$ (V/cm), その分子場下での双極子のエネルギー, $\vec{E}_D = |\vec{\mu} \cdot \vec{E}|$, 帯電エネルギーの大きさ $\vec{E}$ は、固体がス層の分極度を1とした時の値を示してある。

H₂O, SO₂, NH₃ のような永久双極子モーメントの大きな分子では、 E_D や $\vec{E}$ はほぼ凝縮エネルギーに匹敵する程大きく、緩和 (独・Entpolarisierung) のための活性化エネルギー $\sim 1,000$ cal/mol よりはるかに大きく、永久双極子モーメントが安定にそろえることはできない。そのために分極度は小さい。それに比べて CO, N₂O のような分子は、 $\vec{E}$, E_D が緩和のための活性化エネルギーよりかはるかに小さいために、大きな分極度を取る事ができる。

以上のように、低温で凝縮した固体ガス層には興味深い現象があらわれる。同時にこれらの現象はクライオポンプ、クライオソーブションポンプを使用する際に注意すべき事柄となる。

〔文 献〕

- 1) 柳井：私信 (1979)
- 2) J. Hengevoss and E. A. Trendelenburg: 1963 (10th) Vac. Symp. Trans. (1964) 101.

Table 2 Characteristics of the solid gas layers with the permanent dipole moment. μ : permanent dipole moment, L : Latent energy, E : Electrostatic field strength in the molecular field, E_D : Interaction energy of dipole moment with E , E : Electrostatic energy.

	μ	L	E_D	$\vec{E}$	E
	Debye	cal mol ⁻¹		V cm ⁻¹	
CO	0.11	2000	38	20	$8 \cdot 10^6$
SO ₂	1.61	8500	2200	1100	$3 \cdot 10^7$
H ₂ O	1.84	12000	5100	2600	$6.3 \cdot 10^7$
N ₂ O	0.17	5800	51	26	$7.1 \cdot 10^6$
NH ₃	1.46	7500	3300	1700	$5.2 \cdot 10^7$

- 3) K. Wandelburg: Doktorarbeit T. U. Berlin (1970).
- 4) K. E. Tempelmeyer: AEDC-TR-69-266, (1970).
- 5) V. B. Yuferov: Sov. Phys. Tech. Phys. **20** (1975) 378.
- 6) R. A. Hemstreet and J. R. Hamilton: J. chem. Phys. **30** (1961) 948.
- 7) 阿部仁志：真空 **22** (1979) 191.
- 8) H. Abe and W. Schulze: Chem. Phys. **41** (1979) 257.
- 9) W. Schulze and D. M. Kolb: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **72** (1974) 257.
- 10) H. Abe and W. Schulze: Chem. Phys. to be published.
- 11) K. Kutzner: Doktorarbeit Freie Universität Berlin (1971).
- 12) M. V. Melhuish and R. L. Scott: J. chem. Phys. **68** (1964) 2301.