He-Ar 混合気体分子線における
加速効果と質量分離作用*加藤 征三^{*1}, 辻野 晋行^{*2}
片桐 学^{*3}, 藤本 哲夫^{*4}The Effects of Seeding and Mass-Separation
in Molecular Beams of He-Ar MixtureSeizo KATO, Nobuyuki TSUJINO,
Manabu KATAGIRI, and Tetsuo FUJIMOTO

The effects of seeding and mass-separation in molecular-beams of He-Ar mixtures are experimentally studied in order to quantitatively handle composition distortions which inevitably occur during the molecular-beam mass-spectrometer sampling process. The experiment, with the aid of the time of flight mass-spectrometer, is carried out in the range of the source conditions of the argon molal fraction $x_0 = 0 \sim 100\%$ and the mixture total pressure $p_0 = 25 \sim 75$ Torr under constant room temperature. The hydrodynamic velocity of heavier argon molecules remarkably increases approaching that of lighter helium ones, especially for $x_0 \leq 1\%$, and the translational kinetic energy enhancement reaches isentropically 10, i. e., the molecular weight ratio. The Mach number of Ar, however slightly reduces. The mass-separation effect is also prominent, especially for $x_0 \leq 1\%$, and the total species enrichment factor attains the molecular weight ratio. The effect is essentially due to the Mach number focusing, which is also confirmed from the spatial spread behavior of helium and argon beams.

Key Words: Molecular Beam, Mixture, Mass Separation, Seeding Effect, Gas Sampling, Mass Spectrometer, Time of Flight Method

1. 緒 言

分子線は原子・分子素過程や面・分子干渉問題解明の計測標準プローブ、分子線エピタキシ薄膜作成や精密加工技術等への応用技術として広く用いられるようになり、近年とくに混合気体を用いた場合の流動特性の詳細な知識が必要となっている。例えば、質量分析計と組合せた直接分子線サンプリング法 (Direct Molecular-Beam Mass-Spectrometer Sampling System⁽¹⁾) は膨張過程における急速な ($\sim 10^{-7}$ s) 温度低下のため事実上化学反応が凍結されサンプリング状態で計測される特徴があり、しかも良好な時間応答性 ($\sim 50 \mu\text{s}$)、広範囲な質量数 (~ 2000)、多成分同時測定可能、測定系を乱さないなどの利点もあり、燃焼現象の有力な計測手段の一つとしてその研究も多くなり、総説⁽¹⁾⁽²⁾もある。しかし、分析計で計測される各成分割合や飛行時間 (Time of Flight; TOF) 法で算出される温度は本論文で詳述する質量分離作用と加速効果

のためガス採取状態のそれらと異なるという不可避な欠点がある。したがって、検出器の信号出力とガス源条件 (組成割合、圧力、温度など) やシステムの幾何学的条件との相関関係をあらかじめ調べておく必要がある。Knuth ら⁽³⁾は He-Ar の二成分混合気体分子線における質量分離作用による富化係数 (enrichment factor) を解析し、Yamazaki ら⁽⁴⁾は並進温度の非平衡を考慮してその精度を上げているが、これらは Ar 混合比が 5% 以下に対してある程度妥当な結果を与えるにすぎない。実用上必要な広範囲な混合比に対する質量分離作用と加速効果の定量的評価はまだ十分明らかにされていない。

本研究は分子線サンプリング法の定量的分析への基礎資料として、内部構造が簡単で化学的相互作用のない He-Ar の二成分混合気体の分子線を用いて、その加速効果と質量分離作用の特性を、Ar 混合比を 0~100% にわたって飛行時間型質量分析計により実験的に調べ、信号出力との相関関係を検討したものである。

2. 実験装置と方法

本実験で用いた装置の概略図を図 1 に示す。本分子線発生装置は三段差動排気の Kantrowitz-Grey 形⁽⁵⁾

* 昭和 62 年 10 月 2 日 北陸信越支部信越地方新潟講演会において講演、原稿受付 昭和 61 年 12 月 22 日。

^{*1} 正員、三重大学工学部 (〒514 津市上浜町 1515)。

^{*2} 准員、三洋電機(株) (〒570 守口市京阪本通 2-18)。

^{*3} 学生員、三重大学大学院。

^{*4} 正員、名古屋大学工学部 (〒464 名古屋市千種区不老町)。

であり、試料気体流入中の各室圧力は 10^{-4} , 10^{-6} , 10^{-7} Torr (1 Torr = 133.3 Pa) である。混合室であらかじめ所定の混合比にされた試料気体は流量調整弁、バッファを経て貯気室 (内径 1 mm, 長さ 14 mm) に所定の圧力 p_0 で貯えられ、貯気室先端に取り付けられたオリフィス (直径 $d_0 = 0.1$ mm) から真空中に保たれた膨張室へ引き込まれる。自由噴流となった気体は急激に断熱膨張し、貯気室温度 T_0 ($T_0 \approx 300$ K) の $1/10$ 以下に温度が低下する。自由分子流への遷移点 X_{tr} は衝突緩和時間に依存するが、 $X_{tr}/d_0 \sim 10$ のオーダーと概算され⁽¹⁾、これは著者らのレーザ励起蛍光法による自由噴流構造解析の結果⁽⁶⁾とも一致する。衝撃波形成によるスキマ干渉の影響を避けて完全な超音速自由噴流のコア部のみを抽出するため、 $\phi 0.54$ のスキマをオリフィス後方 20 mm に設置した。遷移点以後は噴流方向の巨視的流速 U_s は一定に保たれる⁽³⁾⁽⁴⁾。照準室へ入った分子線はスリット幅 1 mm の回転式チョップにより 2.5 ms の一定周期に変調された後、 $L = 600$ mm 飛行し、検出室中の四重極形質量分析計に入射する。ここでイオン化された分子のうち指定された質量数のみが増幅され、各成分の分子数流束に比例したイオン電流が信号として出力される。この雑音に埋もれた微弱信号は試作された計算機援用のデジタル平均化処理システムにおいてノイズ除去されて 1000 ch の TOF 信号のスペクトルとして出力され、速度分布および分子数分布などが算出される。

本実験で用いる混合比としては、貯気室における Ar モル数を He-Ar 混合気体全体のそれで除したモル比 (molal fraction) $x_0 = (n_{Ar}/n)_0$ (ただし $n = n_{Ar} + n_{He}$) とし、 x_0 を 0~100 % に変化させた。また貯気室

全圧力 p_0 は単一気体では 25~75 Torr, 混合気体では 49, 58, 65 Torr に変化させた。さらに混合気体分子線の空間的広がりを観察するため、貯気室を精密移動させて局所的分子線強度を計測した。

3. 単一気体の分子線特性

本実験において得られる TOF 信号 $S(t)$ は

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t') \cdot S_0(t-t') dt' \dots\dots\dots (1)$$

なる重畳積分で表される。ここで $G(t)$ はチョップのゲート関数で底辺が 240 μ s の三角形、 $S_0(t)$ は分子線軸方向の巨視的流速 U_s をもつ Maxwell 分布に対する理想 TOF 信号で

$$S_0(t) = \frac{L^3 \exp\{-(L/t - U_s)^2/\beta^2\}}{t^4 \beta \sqrt{\pi} (U_s^2 + \beta^2/2)} \dots\dots\dots (2)$$

である。 L は飛行距離、 $\beta = \sqrt{2 \cdot k \cdot T_s/m}$ は質量 m , 温度 T_s の分子の最確速度 (ただし k : ボルツマン定数) で、式 (2) は $U_s \gg \beta$ のとき成立する。図 2 は TOF 信号のスペクトルの一例である。 $x_0 = 0.100$ % が各々 He, Ar の単一気体に対応し図中の実線は実測値と式 (1) とを最良近似させた Maxwell 分布であり、これより U_s, T_s , マッハ数 $M_s = U_s/\sqrt{\gamma \cdot k \cdot T_s/m}$ (ただし γ : 比熱比) などが算出される。到着時間が長く分解能の高い Ar の場合、両者の一致は良好で、速度の半値幅も小さくかなり単色化された TOF 信号であるが、He は最良近似が必ずしも良好でない。図 3 は Ar 分子線の諸値が $p_0 \cdot d_0$ (これは貯気室の逆 Knusen 数に比例) に対してプロットしてある。 U_s, T_s, M_s は逆 Knusen 数の増加とともに直線的に増加しており、これは Anderson ら⁽⁷⁾, 伊沢ら⁽⁸⁾の結果と対応している。TOF 信号のピーク速度 U_p と半値幅速度 $U_{1/2}$ から U_s, T_s, M_s などが算出できると実用上便利であり、Ar に対して本実験範囲内においては

$$M_s = 1.77 (U_{1/2}/U_p)^{1.03} \dots\dots\dots (3)$$

$$T_s/T_0 = 0.95 (U_{1/2}/U_p)^{2.06} \dots\dots\dots (4)$$

なる実験式で M_s は誤差 7 %, T_s/T_0 は 10 % 以内で概算できる。オリフィスから等エントロピー膨張すると仮定すれば、 T_s/T_0 は全エンタルピーに対する静エンタルピーの比、すなわち $(1 - T_s/T_0)$ は運動エネルギーへ変換した割合 $U_s^2/(2 \cdot C_p \cdot T_0)$ を表す。 $T_s/T_0 < 0.1$ であるから 90 % 以上が巨視的並進運動エネルギーへ変換することがわかる。なお U_s, T_s から T_0 を算出し実測値と比較したところ 5 % 以内で一致することを考えると、等エントロピー流とほぼ近似できようである。なお、 $S_s = U_s/\beta$ は噴流速度を熱的最確速度で除した速度比で、大きいほど速度が単色化された分子線で

図 1 実験装置概略図

図2 混合気体分子線の TOF スペクトル ($x_0=0\%$: He 単一, 100% : Ar 単一)

図3 Ar 分子線の貯気室圧力に対する変化

図4 単一気体分子線軸上の分子数強度変化

あることを示すが、 M_s と同傾向をもつ。

次に分子線軸上の分子数強度 I_0 を p_0 の関数として表したのが図4である。イオン化率を Ar, He ほぼ同一に調整した本実験の場合、一定圧力下で噴出する分子数は両者ともほぼ同一で、 p_0 に比例して増大することがわかる。これは Anderson ら⁽⁷⁾の理論によれば、 $I_0 \propto p_0/\sqrt{T_0}$ と表され、 T_0 一定では $I_0 \propto p_0$ となることを確認している。

4. 混合気体の分子線特性

4.1 加速効果 上述した図2の Ar, He 単一気体の TOF スペクトルからわかるように、軽い He の U_s のほうが重い Ar のそれより極めて大きい。しかし He と Ar をあらかじめ混合し、これを試料気体として分子線を発生させると、図2から明らかなように Ar の TOF 信号は x_0 の減少とともに著しく短時間側へ移行し、次第に He 単一気体 ($x_0=0\%$) のスペクト

ルに漸近するようになる。Arの U_s は増大加速し、運動エネルギーを得るが、スペクトルは相対的に広がり M_s は減少することを併せる。図5は加速効果によるArおよびHeの速度に関する諸値(ただし $\bar{U}$:平均速度)の x_0 に対する変化を示す。 $x_0 \leq 1\%$ ではAr, Heともにほとんど変化しないことから、Arの加速効果は $x_0 \leq 1\%$ で最も期待できる。等エントロピー流で $T_s \ll U_s^2/(2 \cdot C_p)$ であれば、Arの U_s は $(m_{Ar}/m_{He})^{1/2}$ 倍、運動エネルギーは質量比倍まで増大可能であるが、実際はこれより小さく T_s が無視できないようである。 M_s もこの影響を受け、単一気体の時より減少するが、これは後述するように U_s の増加率よりも熱運動 $\beta \propto \sqrt{T_s}$ の増加率が大きいためである。このHe-Ar混合気体分子線におけるエネルギー輸送形態を検討するため、等エントロピー流を仮定して混合気体1kg当たりのエネルギー式

$$E_{0Ar} + E_{0He} = g_{Ar}(U_{sAr}^2/2 + C_{pAr}T_{//Ar}/3 + 2C_{pAr}T_{\perp Ar}/3) + g_{He}(U_{sHe}^2/2 + C_{pHe}T_{//He}/3 + 2C_{pHe}T_{\perp He}/3) \quad (5)$$

を用いて噴流中の各成分のもつ巨視的運動エネルギー $E_K = gU_s^2/2$ と熱的エネルギー $E_T = gC_p(T_{//}/3 + 2T_{\perp}/3)$ を計算した。ここで g は混合気体の質量割合で $g_{He} + g_{Ar} = 1$ 、また $T_{//}$ と $T_{\perp}$ は噴流に平行および垂直方向の静温度で、並進温度凍結モデル(sudden freezing model)⁽⁴⁾によれば $T_{\perp} \ll T_{//}$ 、 $T_{//} \approx T_s$ とみなしうる。図6はその一例で、 $E_I = E_K + E_T$ は噴流のエネルギーであり、またArのエネルギー利得 $\Delta E_{Ar} = (E_I - E_0)_{Ar}$ とHeの消失 $\Delta H_{He} = (E_0 - E_I)_{He}$ も求めることができる($E_0 = gC_pT_0$:貯気室におけるエネルギー)。Arの E_K は $x_0 \approx 10\%$ で最大となり、その利得率 $(\Delta E/E_0)_{Ar}$ は約2倍であるが、利得率は x_0 の減少とともに増加し、 $x_0 \approx 1\%$ で約5倍にもなることが知られる。一方Heの消失率 $(\Delta E/E_0)_{He}$ は x_0 とともに増加し、50~95%程度である。このことよりHeからArへエネルギー授受が行われてArが加速されるが、それが $x_0 \leq 1\%$ で顕著であることがわかる。また E_K/E_I と E_T/E_I の変化をみると、とくに $x_0 \leq 1\%$ においてArがエネルギーを得て E_K が増加するが、 E_T/E_I の増加割合のほうが大きく、前述のマッハ数 M_s が減少する結果を裏付けている。

なお、分子線サンプリング法でTOF信号の到着時間から速度 U_s を、等エントロピー流で $T_s \ll U_s^2/(2 \cdot C_p)$ の仮定のもとで各成分の貯気室温度 T_0 を求める手法が提案されているが⁽²⁾、採取ガス組成割合によって U_s が図5のように著しく変化するので、同図を用

いて検出される U_s を補正して採取ガス状態の T_0 を求値する必要があると思われる。

4.2 質量分離作用 貯気室であらかじめ混合したArモル比 x_0 の混合気体を分子線として発生させ、これを検出室で測定されるArモル比 x_d と比較してみると図7のようになる。 x_d は $x_0 \leq 1\%$ まではほぼ $x_d = 10x_0$ と直線的に増加するが、 $x_0 > 10\%$ になるとその増加割合は減少し、 $x_0 > 20\%$ では質量分離作用はほとんど期待できない。また同図の $\alpha_c = x_d/x_0$ は濃縮率で、 $x_0 \leq 1\%$ では ρ_0 に依らず10倍程度の α_c が得られることがわかる。

この重い分子が分子線中心部へ集中し、軽い分子が拡散する質量分離作用の要因として(a)スキマ干渉⁽⁹⁾、(b)圧力拡散⁽¹⁰⁾、(c)マッハ数による集中効果(Mach number focusing effect)⁽³⁾が指摘されている。本実験ではスキマが自由分子流域に設置されており、衝撃波の発生はなく(a)は無視できる。(b)はオリフィス直後の連続流域における急激な流線の曲りに伴う圧力こう配によって生ずる拡散現象で、より軽いHe

図5 混合気体分子線における加速効果

がより速く拡散する。Sherman⁽¹⁰⁾の解析に従って本実験における圧力拡散の寄与を算出したところ、それによる富化係数 α_p は $x_0 \leq 1\%$ で1.15, $x_0 = 10\%$ で1.11, $x_0 = 50\%$ で1.06であり、主因ではないことがわかる。(c)は図8に示すように、混合気体における加速効果によりArの $V_{||}$ が増加し、Heの $V_{||}$ が減少する結果、分子線の広がり角が $\theta_{He} > \theta_{Ar}$ となり、質量分離が生ずる。すなわち速度比 $S_{\perp} = V_{||}/V_{\perp} \approx U_s/\sqrt{2kT_{\perp}/m}$ が強く影響する。Knuthらの解析⁽³⁾を用いて本実験の場合を概算すると $S_{\perp He} \approx 30, S_{\perp Ar} \approx 120$ となり、Heの $V_{\perp}$ ほうが4倍程度大きいこと、またこれによる富化係数が $\alpha_M \approx 6$ 程度と大きいことなどから、(c)による効果が主因であることがわかった。図7で $x_0 \leq 1\%$ で $\alpha_c \approx 10$ と一定になるのは、加速効果による U_s の増大がほぼ飽和に達しているためと思われる。(b)と(c)による全富化係数は $\alpha_T = (N_{Ar}/N_{He})_d / (N_{Ar}/N_{He})_0 = \alpha_p \cdot \alpha_M \approx 7$ となる(ただし N :分子数流束)。図9は $(N_{Ar}/N_{He})_0$ に対する $(N_{Ar}/N_{He})_d$ の変化を示すが、貯気室の混合比や圧力に依らずほぼ直線関係にあり、この直線のこう配が α_T を示す。本実験では $\alpha_T \approx 10$, すなわち質量比 m_{Ar}/m_{He} 程度富化されることがわかる。これは計算値7より大きいが、解析の精度を上げる必要があると思われる。

以上のように貯気室の組成割合と検出されるそれとは質量比 m_{Ar}/m_{He} 程度の相違があるので、分子線サ

図6 He-Ar分子線のエネルギー輸送形態

ンプリング法によりガス採取状態の組成割合を決定する際には図7, 9を用いて修正する必要がある。

4.3 分子線の空間分布 上述の(c)マッハ数による集中効果の主因であるHeとArの空間的広がり相違を観察するため、貯気室を分子線中心軸と垂直に微動させ局所的分子数強度を測定してみた。図10はその一例を極座標的に表したもので、強度 I は中心軸

図7 混合気体分子線の質量分離作用と濃縮率

図8 Mach Number Focusing Effectの説明図

図9 全富化係数 α_T の変化特性

図 10 分子線の空間的広がり分子種による差異

上の値 I_0 で、距離 y はスキマ半径 r_s で各々除してある。分子線の広がり Ar より He のほうが大きく、 He の拡散がより早いことがわかる。また各 y で到達する分子数を Ar と He で比較したところ、 $X_0=5\%$ の場合でもいずれの y においてほぼ $N_{Ar} \approx N_{He}$ であり、検出器まで飛行する間にかなりの He 分子が拡散してしまうことも確認できた。

5. 結 言

分子線サンプリング法で問題となるガス採取状態の成分割合と温度への補正法の基礎実験として、 $He-Ar$ 二成分混合気体の分子線における加速効果と質量分離作用を、貯気室 Ar モル比を $X_0=0\sim100\%$ 、貯気室圧力を $p_0=25\sim75$ Torr に変化させ、飛行時間形質量分析計により調べた。その結果は以下に要約される。

(1) 加速効果は X_0 が小さいほど著しいが、 $X_0 \leq 1\%$ では Ar は貯気室におけるより 5 倍程度以上のエネルギー利得率があり、巨視的流速 U_s も He のそれに近づく。しかし、マッハ数 $(M_s)_{Ar}$ は単一気体のそれよりやや減少する。

(2) 質量分離作用は $X_0 \leq 1\%$ でほぼ質量比 $m_{Ar}/m_{He}=10$ に相当する濃縮率 α_c と全富化係数 α_T が得られ、これは主にマッハ数による集中効果に起因する。

(3) 分子線の空間的広がり He のほうが Ar より大きく、 He がより早く拡散する。

なお、分子線ガスサンプリング法において unavoidable 上述の加速効果と質量分離作用によるガス採取状態への補正量は、本実験結果などを用いて概算することができると思われる。

本研究における計算には分子科学研究所計算機センターの HITAC M-680 H を用いた。また文部省科学研究補助金(一般研究 C)の援助を受けたことを付記し感謝の意を表する。

文 献

- (1) Knuth, E. L., (Springer, G. S. and Patterson, D. J. 編), *Engine emissions*, (1973), 319, Plenum.
- (2) 工藤・ほか 2 名, 自動車技術, 37-4 (昭 58), 397.
- (3) Sharma, P. K., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, 64-11 (1976), 4345.
- (4) Yamazaki, S., ほか 2 名, *JJAP*, 18-12 (1979), 2191.
- (5) Kantrowitz, A. and Grey, J., *Rev. Sci. Instrum.*, 22-5 (1961), 328.
- (6) 藤本・ほか 2 名, 機論, 50-449, B (昭 59), 233.
- (7) Anderson, J. B. and Fenn, J. B., *Phys. Fluids*, 8-5 (1965), 780.
- (8) 伊沢・ほか 3 名, 応用物理, 52-2 (昭 58), 155.
- (9) Anderson, J. B., ほか 2 名, (Bates, D. R. and Estermann, I. 編), *Advances in Atomic and Molecular Physics*, (1965), 345, Academic Press.
- (10) Sherman, F. S., *Phys. Fluids*, 8-5 (1965), 773.