

【 31 】

氏名	伊 佐 公 男
	い さ き み お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 296 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Measurements of Mean Residence Time of Potassium on Clean Tungsten Surfaces by means of Molecular Beams (分子線による清浄タングステン表面上でのカリウム原子の平均滞在時間の測定)
論文調査委員	(主 査) 教 授 可 知 祐 次 教 授 山 本 常 信 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

熱タングステン表面上におけるアルカリ原子のイオン化の現象は古くから知られていたが、Langmuir と Kingdon によって1925年定量的に扱われて以来、アルカリ分子線の検出に広く応用されるようになり、それに伴ってイオン化の機構についても多くの研究がなされた。その機構の一部としてアルカリ原子の熱タングステン表面上における滞在時間 τ の測定もすでに1930年代に始まったが、必ずしも充分の成果は得られていない。また、表面現象は表面の汚染の影響が大きく、そのため必ずしも一致した結果が得られていなかった。

この現象はアルカリ分子線の検出に広く応用され、分子線分子の飛行速度の測定にも用い得ることが考えられるが、この点については従来余り応用されていなかった。これはアルカリ原子の表面滞在時間 τ の知識が不十分であったことが一つの原因と考えられる。

申請者は以上の理由から表面イオン化の機構の解明および飛行時間の測定法への応用の二面を考えてこの研究を行った。実験法としてはパルス化したカリウム分子線を熱したタングステン表面に入射させ、放出イオンの時間変化をサンプリング法によって追跡する方法をとった。この種の研究において主要な問題点としては次の三点を挙げることができる。第一は金属表面の清浄化の問題であり、超高真空技術が開発される以前の測定はすべてこの点に関して信頼性が低い。第二は最近の測定にはすべてパルス化した分子線が用いられているが、多くは機械的チョッパーによってパルス化するため、パルスの立下り時間が τ に比して必ずしも短くない点、また、データの解析に簡単なパルス波形（例えば矩形またはそれに近い台形）を仮定していること、その他放出イオンの時間的変化を追跡する方法の技術的な問題点などに多くの欠陥があった。第三の問題点は表面上の原子とイオンの平衡または部分イオン化を考えず、データ解析によって得られた τ を吸着イオンの滞在時間 τ_+ と考えていることである。

申請者は第一点に対しては試料のタングステンリボンを置く測定室をイオンポンプで 10^{-9} torr に排気し得るようにし、測定前に 10^{-6} torr の酸素中で、次いで 10^{-9} torr の超高真空中で 2200°K に加熱して

不純物を除き表面を清浄化している。第二点に対してはパルスを出る限り短かくすると共に、表面に到達する実際のパルス波形を実測によって定め、この波形の τ によるくずれを解析する方法を案出し、何等の仮定を入れることなく τ を求めることに成功している。また、放射イオンの波形の測定にもサンプリング法を応用して高い S/N 比を得て実験精度を上げている。第3点については表面上での吸着原子とイオンとの平衡とその後のそれぞれの放出を考慮して結果を解析している。

得られた結果に Frenkel の式 $\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 \exp(\bar{l}/kT)$ を適用し清浄表面に対しては吸着エネルギー \bar{l} に対して、 $\bar{l} = 2.30 \text{ eV}$, $\bar{\tau}_0$ に対して $\bar{\tau} = 3.24 \times 10^{-14} \text{ sec}$ を、 10^{-7} torr 程度の真空中での清浄化しない表面に対しては $\bar{l} = 1.85 \text{ eV}$, $\bar{\tau}_0 = 2.2 \times 10^{-12} \text{ sec}$ を得ている。

参考論文1は全論文の先駆をなすものであって、任意の波形のパルス分子線に対する τ の解析法を論じている。参考論文2は分子線速度測定のための飛行時間法 (T-O-F 法) の確立のための実験である。チョッパーによって分子線をパルス化した後、ある距離を隔ててタングステンの表面イオン化によって検出し、分子の飛行時間を測定し、分子線分子が Maxwell 速度分布を持つことを示した。従ってこの方法は分子線の散乱実験などにおける散乱分子の速度解析に利用し得ることを示した。

論文審査の結果の要旨

熱タングステン表面上でのアルカリ原子のイオン化については古くから知られており、アルカリ分子線測定法として広く応用されている。従って表面イオン化の機構についてもよく研究されているが、平衡論的なものが多く、動的状態、例えばアルカリ原子の表面上での滞在時間の測定については必ずしも十分に研究されていなかった。またその研究にも種々の問題があり、得られた結果の信頼性についても問題があった。

申請者は分子線散乱の実験にあたり、散乱分子の速度解析の重要性に着目し、参考論文2の飛行時間法を開発したが、その際アルカリ原子の表面滞在時間 τ の測定は単に飛行時間測定技術の開発に関して必要であるのみでなく、表面イオン化機構の解明の研究上重要であることに着目してこの研究を行っている。

滞在時間の測定は分子線を幅約 $140 \mu \text{ sec}$ のパルスとして超高真空中に置かれた熱タングステンリボンの表面に入射させ、放出されるイオン量の時間的変化を測定することによって行っている。タングステン試料は 10^{-7} torr 程度の真空中に置いた完全に清浄化されていないものと、 10^{-9} torr 真空中で 2200° K で数時間加熱して清浄化したものと比較している。従来の研究には汚染した表面で行なわれたものが多かったため、この比較は重要である。

分子線パルスは細いスリットを切った円板を高速回転することによって得ているが、申請者の方法の最も優れた点はパルス波形 (ゲート関数) を実験的に直接決定していることである。従来はデータ解析上の必要もあって矩形または矩形に近い台形と仮定して扱っているが、チョッパーの幾何学的誤差やチョッパーより試料表面に到達するまでの分子線の速度分散による波形の歪みによってこの仮定はかなり近似的なものとならざるを得ない。申請者は実測のゲート関数を用いるため、任意のゲート関数による測定データの解析法を創案して、これによって τ を求めている。この方法は従来解析法に比して遙かに優れたもので高く評価することができる。

申請者はまた従来殆んど無視されて来た吸着アルカリ原子の表面上でのイオンと原子との平衡、あるいは部分イオン化の考えを導入し、イオンとしての脱離とともに原子のままでの脱離を考慮して表面イオン化の機構を論じている。その結果、従来のイオン放出の時間的減衰曲線から得た平均滞在時間 τ は、吸着イオンの滞在時間 τ_+ と吸着原子のそれ、 τ_0 とが、イオン原子平衡あるいは部分イオン化の概念を通じて関連して定まる値であることを示した。

参考論文1は主論文の先駆となるものである。参考論文2はタングステンリボンを表面イオン化計として使用してアルカリ原子の飛行時間測定法を完成したもので、今後分子散乱の研究に有力な手段を提供したものである。

要するに、主論文ならびに参考論文はアルカリ原子の金属表面における表面イオン化の研究に寄与する所が大きく、また、分子線速度解析にも新しい手段を提供し、広い学識と研究能力を有することがわかる。

よって、申請者の論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。