水銀-希ガスアフターグローにおける 再結合放射の諸特性 (IV. プラズマの時間分解分光)

正員 山根 幹也 (電通大)

非会員 石田 信之 (電通大)

非会員 名取 乾治 (電通大)

Characteristics of Recombination Radiation from Hg-Ar Afterglows (IV. Time-Resolved Plasma Spectroscopy)

Mikiya Yamane, Member, Nobuyuki Ishida, Non-member, Kenji Natori, Non-member (University of Electro-Communications)

Experiments are described in which the time-dependence of the radiation intensities of Hg 3651 Å line were recorded after the cut-off of low pressure Hg-Ar discharges. It was found necessary to assume that this afterglow radiation is attributed to the recombination of electrons with molecular ions Hg_2^+ and HgAr^+ . The radiation decay time constants obtained from these spectroscopic data indicated that ambipolar diffusion is operative at low pressures, yielding the ambipolar diffusion coefficient $DaP_{\text{Ar}} = 3 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}$. At high pressures, electron removal is principally by dissociative recombinations with molecular ions Hg_2^+ and HgAr^+ . Conversion of the atomic ions Hg^+ to the molecular ions Hg_2^+ and HgAr^+ according to the reactions $\text{Hg}^+ + \text{Hg} + \text{Ar} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{Ar}$ and $\text{Hg}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{HgAr}^+ + \text{Ar}$ is determined to occur at the rate of $k_1/P_{\text{Hg}}P_{\text{Ar}} = 1.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ and $k_2/P_{\text{Ar}}^2 = 20 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ respectively.

キーワード：水銀-アルゴン混合気体，アフターグロー，解離再結合，放射，分光測定

1. ま え が き

パルス放電のアフターグローにおける粒子の反応過程で，解離再結合が重要な役割を演じていることはよく知られており⁽¹⁾⁽²⁾，著者らもまた水銀-アルゴンのアフターグローの時間分解分光からその主要放射は解離再結合放射であることを報告した⁽³⁾。すなわち，このアフターグローにおける解離再結合は

の反応に従って特定の水銀スペクトル線を放出し，更にその放射強度は水銀蒸気圧の増加と共に強まることを示した。

著者らの手法はアフターグローの放射強度の時間的減衰を測定し，この減衰はイオンの両極性拡散と(1)～(3)式に示す反応に従うとして反応速度定数を求めてきた。既に，水銀-6 Torr アルゴンのアフターグローについて取得した測定結果とその反応解析から，水銀原子イオン→水銀分子イオンへの変換速度定数，両極性拡散係数を導いた⁽³⁾。

分光的手法を用いて変換速度定数，両極性拡散係数を求める試みは，著者らの知る限りでは，きわめて例は少ないようである。更に水銀-アルゴンに関してはこれらのデータがないこと，照明ランプ用の重要な封入ガスであることなどから，できるだけ正確な実験データの取得が望まれている。本論文はこのような意図のもとに進めてきた実験結果の報告であり，その点で前報の継続といえることができる。

図 1 時間分解プラズマ分光装置の構成
Fig. 1. Experimental arrangement of time-resolved plasma spectroscopy.

系統的一連の実験を進めた結果、(1)～(3)式に従う解離再結合だけでは放射減衰を説明することはできないことがわかった。このため、水銀原子イオンとアルゴン原子が結合して作られる HgAr^+ 分子イオン^{(4)～(6)}の解離再結合を付加して放射の減衰機構の解明を試みた。

2. 実験装置と放電管

実験装置の概略図を図 1 に示す。前報で記述した装置とほぼ同じで⁽⁴⁾、パルス電源、放電管、分光装置からなり、パルス放電アフターグローからの放射を時間分解分光している。供試管として殺菌ランプ GL-6 に異なる圧力の希ガスと水銀を封入した放電管を用い、電気炉内に設置して水銀蒸気圧を制御している。更にフィラメント加熱電源で陰極を加熱し、熱陰極パルス放電の安定化を図っている。GL-6 は外径 15 mm、内径 13 mm、極間距離 150 mm の放電管で、本実験のパルス放電電流はその 1 周期平均がほぼランプ定格電流 (150 mA) に匹敵するよう設定した。後述の実験で示されているように放射の減衰時定数は数百 μs であったので、アフターグローの期間はこの時定数より十分長くとった。

3. パルス放電特性

本研究ではアルゴン封入圧をかえた多くの水銀-アルゴン放電管を実験に供試しているが、代表例として水銀-6 Torr アルゴン管をパルス幅 $T_{\text{ON}}=100 \mu\text{s}$ 、パルス間隔 $T_{\text{OFF}}=1,000 \mu\text{s}$ 、パルス電流 $I_p=1 \text{ A}$ の条件下でパルス放電を行ったときの放電電圧波形、電流波形を図 2 に示す。(a)図は 2 周期にわたる波形、(b)図は時間軸を拡大したパルス印加時の波形である。放電管の陽極は常時接地電位にあり、一方陰極はパルス

(a) 上: 電圧 (50 V/div, 200 μs /div)
下: 電流 (0.5 A/div, 200 μs /div)

(b) 上: 電圧 (50 V/div, 20 μs /div)
下: 電流 (0.5 A/div, 20 μs /div)

図 2 水銀-6 Torr アルゴン管の電圧、電流波形

Fig. 2. Voltage and current waveforms of Hg-6 Torr Ar lamp.

放電の期間は負の電位にあり、アフターグローの期間は陽極と同電位、すなわち接地電位になる。陰極が負電位の状態から接地電位に移行する所要時間は $<5 \mu\text{s}$ である。

図 3 はこのパルス放電においてアフターグローの時間経過に対して電子温度がどのように低下していくか、を示すプローブによる測定結果である。測定方法などの詳細は別報に示してある⁽⁷⁾。電子温度はパルス放電をオフした直後の 15,000 K から 50 μs 経過後の

図 3 水銀-6 Torr アルゴン管のアフターグロー電子温度
Fig. 3. Variation of electron temperature in the afterglow of Hg-6 Torr Ar lamp.

約 3,000 K までは急速に、以降はきわめてゆるやかに低下して、1,000 μ s 後には 2,000 K まで下がっている。この実験結果は電子の弾性衝突損失を考慮した電子温度の低下の計算結果とほぼ一致している⁽⁷⁾。

4. 再結合放射特性

解離再結合のモデル⁽¹⁾⁽²⁾ によれば、水銀分子イオン Hg_2^+ のポテンシャル曲線と中間状態水銀分子 Hg_2^* のポテンシャル曲線は交差し、再結合が行われると、中間状態の Hg_2^* のポテンシャル曲線に沿って解離し、この解離で形成された励起原子がスペクトル線を放出する。このスペクトル線の強度変化を追跡することにより再結合の反応を追跡することが可能である。観測できるどのスペクトル線を選択してもかまわないが、以下の測定で対象とする水銀 3651 A 線 ($6^3\text{D}_3-6^3\text{P}_2$) は最強スペクトル線で、この放射強度の変化を追跡して再結合に関する情報の取得を目的とした。

〈4・1〉 アルゴン圧、水銀蒸気圧と放射強度

アルゴン封入圧を変えた水銀-アルゴン放電管のアフターグローからの 3651 A 線の放射強度を図 4 に示す。室温 26°C においてパルス幅 $T_{\text{ON}}=100 \mu\text{s}$ 、パルス間隔 $T_{\text{OFF}}=1,000 \mu\text{s}$ 、パルス電流 $I_p=1 \text{ A}$ の同一条件でパルス放電を行っている。図の横軸は放電をオフした時刻(アフターグローの開始時刻)を原点とする時間経過である。放射強度は急速に低下した後増加に転じ最大値(図の A 点)に達し、以後徐々に減少する再結合放射の特徴を示している。この放射強度最大値の出現は電子温度の低下に起因し、その後の漸減はイオン(電子)密度の減少に起因している。図 3 に示すごとく、パルス放電オフ後の数十 μs の期間が電子温度が急速低下する時間域にあたるので、放射強度最大値は出現すべき時刻に出現していると考えられる。また最

図 4 アルゴン圧と 3651 A 線の強度変化
Fig. 4. Variation of the intensity of 3651 A line with argon fill pressure.

大放射強度(A 点)の時刻はアルゴン圧が高いほど左にずれているが、これは電子温度が早く低下することに起因している。アルゴン圧が高くなるほど電子移動度が小さくなるので電子(イオン)密度は大きくなり、放射強度は強まっている。しかし、アルゴン圧が更に高くなると ($P_{\text{Ar}} > 15 \text{ Torr}$)、前記の放射強度最大値 A と異なる系列の最大値 B が現れ、また放射強度は急速に減衰しているのが注目される。この放射強度の急速な減衰は再結合によるプラズマの損失が急激に増加していることを示唆しており、アルゴンが関係する異種の分子イオンが形成されていることを示唆している。アルゴン圧がどのように再結合に関与し、プラズマ損失を大きくしているのかについては、第 5 章で検討を加える。更に実験ではアルゴン圧が 20 Torr を超えると、数多くのアルゴン・スペクトル線が赤外部で観察されるようになり、従来のモデル、すなわち水銀のみが励起、電離されるというモデルだけでは十分でないことがわかっている。

次に放電管の周囲温度を変え水銀蒸気圧を変えたときのアフターグロー放射強度の変化を図 5～図 7 に示す。図 5 の水銀-4 Torr アルゴン放電管の強度変化は標準的曲線群を与えており、強度は水銀蒸気圧と共に強くなっているが、この水銀蒸気圧との関係が反応式 (1) による分子イオンの形成、引続いて起こる反応式 (2) による解離再結合を裏づけていると考えてきた。図 6 の水銀-15 Torr アルゴン放電管は図 5 と同じような放射強度曲線を与えている。しかし曲線群を細部にわたって吟味すると、放射強度は水銀蒸気圧に比例していないことに気がつく。水銀の蒸気圧は表 1 に示すように 30°C で $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 、そして 10°C 高くなるとに約 2 倍の圧力になっている。従って 10°C の温度上昇により放射強度は 2 倍になるはずであるが、

図 5 周囲温度と水銀-4 Torr アルゴン管の放射強度

Fig. 5. Radiation intensity of Hg-4 Torr Ar lamp operating at various temperatures.

図 6 周囲温度と水銀-15 Torr アルゴン管の放射強度

Fig. 6. Radiation intensity of Hg-15 Torr Ar lamp operating at various temperatures.

図 7 周囲温度と水銀-30 Torr アルゴン管の放射強度

Fig. 7. Radiation intensity of Hg-30 Torr Ar lamp operating at various temperatures.

表 1 水銀蒸気圧⁽⁸⁾
Table 1. Mercury vapor pressure.

温度 (°C)	20	30	40	50	60	70
水銀蒸気圧 (Torr)	0.0013	0.0030	0.0065	0.0134	0.0265	0.050
温度 (°C)	80	90	100	110	120	130
水銀蒸気圧 (Torr)	0.092	0.163	0.280	0.466	0.757	1.20

図 8 パルス電流と 2 Torr 管の放射強度変化

Fig. 8. Radiation intensity of Hg-2 Torr Ar lamp operating at various pulse currents.

図 9 パルス電流と 10 Torr 管の放射強度変化

Fig. 9. Radiation intensity of Hg-10 Torr Ar lamp operating at various pulse currents.

測定結果はそのような増加を示していない。この結果は反応式(1)~(3)だけで現象が解明できるか、という問題を提示する。この傾向は水銀-30 Torr アルゴンの放電管で特に顕著に現れ、図 7 に示すように水銀蒸気圧による放射強度の変化はわずかである。

〈4・2〉 パルス電流と放射強度 観測する 3651 A 線は再結合放射によるスペクトル線で、電子密度とイオン密度の積に比例し、パルス電流の二乗に比例すると予想されるが、この予想がすべての場合にあてはまるとは限らない。図 8、図 9 に水銀-2 Torr アルゴン管、水銀-10 Torr アルゴン管についての測定結果を示すが、前者では放射強度は電流の二乗に比例し、後者では電流の一乗に比例している。なぜ電流の二乗に比例し、あるいは一乗に比例するか、については第 5 章において検討を加える。

〈4・3〉 放射の減衰 アルゴンの封入圧力を変えた各種水銀-アルゴン放電管について 3651 A 線強度の減衰を調べた。図 10 のアルゴン 15 Torr 管の例に示すように、放射強度はほぼ指数関数的に減衰することがわかった。アルゴン圧が低い放電管ではアフターグローの初期においてわずかの逸脱が認められるが、全体的にみて指数関数的減衰といってもよい。このようにして一連の放射強度減衰曲線群から得られた減衰

図 10 周囲温度と 15 Torr 管の放射の減衰
Fig. 10. Decays of the radiation intensity of Hg-15 Torr Ar lamp.

時定数(e^{-1} に減衰)を図 11、図 12 に示す。減衰の時定数の逆数を水銀蒸気圧の関数としてプロットした図である。温度が高く、水銀の蒸気圧が高くなるほど減衰は早い。図 13 は、周囲温度 20°C における減衰の時定数の逆数をアルゴン圧の関数としてプロットした図である。アルゴンの圧力に対しては 4~6 Torr で減衰はもっとも遅く、この両側でより早く減衰している。アルゴン圧が高くなるほど早く減衰するのはアルゴン原子が関与する再結合によるイオン損失、また低圧 2 Torr で早く減衰するのは両極性拡散によるイオン損失に基づくと考えられる。アルゴン圧が低いときの両極性拡散の役割は十分理解できるが、アルゴン圧が高く水銀蒸気圧が零に近いときの再結合の過程は全

くわかっていない。水銀蒸気圧が零に近い極限において、反応式(1)~(3)のみを考慮するかぎり、アルゴン圧の高低にかかわらず、イオン損失は両極性拡散だけとなり、図13の傾向を説明することはできない。

図 11 減衰時定数逆数和水銀蒸気圧
Fig. 11. Reciprocal decay time constant as a function of mercury vapor pressure.

図 12 減衰時定数逆数和水銀蒸気圧
Fig. 12. Reciprocal decay time constant as a function of mercury vapor pressure.

図 13 減衰時定数逆数とアルゴン圧
Fig. 13. Reciprocal decay time constant as a function of argon fill pressure.

5. 実験結果の検討

図11~図13に見られるように、アルゴンの封入圧が高い放電管では放射強度の減衰は急速で、イオンは急速に減少している。逆にアルゴン圧が低いほど放射の減衰はゆるやかであるが、3~2 Torr になってようやく減衰は早まり、両極性拡散の効果が明らかに現れている。

アルゴン圧と放射強度の減衰の関係はアルゴン原子を介する再結合によって説明されなければならないが、第一に水銀分子イオン Hg_2^+ 形成反応においてアルゴン原子は反応エネルギーを取去る第3体粒子として関与していることは、繰返し述べてきたところである。第二に水銀原子イオン Hg^+ とアルゴン原子の結合による分子イオン HgAr^+ の存在がわかっており⁽⁴⁾、この分子も解離再結合に寄与すると考えられる。図14は本実験のパルス電圧印加期間において観測された HgAr^+ のバンドスペクトル ($A^2\Pi-X^2\Sigma^+$) で、従ってアフターグローの期間においても

の3体衝突反応により分子イオン HgAr^+ が作られることは十分予測されるところである。

ところで、一連のイオン-分子反応式(1)~(4)と測定データから反応速度などの定数を求めるには一連のレート方程式を解かねばならないが、原子イオンに比べて分子イオンの割合が小さい状況下では定常状態の仮説⁽⁹⁾が適用できるので、これを利用して方程式の簡略化を図ることができる。水銀分子イオン Hg_2^+ は水銀原子イオン Hg^+ と水銀原子 Hg 、アルゴン原子 Ar の3体衝突で作られ、再結合と両極性拡散によって消滅すると考えられ、更に低温で水銀蒸気圧が低いときには上記の条件が満たされるから

図 14 HgAr^+ の発光バンドスペクトル
Fig. 14. Emission spectrum of HgAr^+ bands.

$$k_1[\text{Hg}^+][\text{Hg}][\text{Ar}] = Da_1''V^2[\text{Hg}_2^+] + \alpha_1[e][\text{Hg}_2^+] \quad \dots\dots (5)$$

ここで k_1 : 原子イオンから分子イオンへの変換速度定数, Da_1' : 分子イオンの両極性拡散係数, α_1 : 分子イオンの再結合係数, $[\text{Ar}]$, $[\text{Hg}]$, $[\text{Hg}^+]$, $[\text{Hg}_2^+]$, $[e]$: アルゴン原子, 水銀原子, 水銀原子イオン, 水銀分子イオン, 電子の密度と置くことができる。

更に特性拡散長を Λ と置くと

$$[\text{Hg}_2^+] = \frac{k_1[\text{Hg}^+][\text{Hg}][\text{Ar}]}{Da_1'/\Lambda^2 + \alpha_1[e]} \quad \dots\dots (6)$$

となる。同様に, アルゴン圧があまり高くない放電管 ($P_{\text{Ar}} < 15$ Torr) では原子イオン Hg^+ に対して分子イオン HgAr^+ の割合は小さいから定常状態の仮説を適用して次式が得られる。

$$[\text{HgAr}^+] = \frac{k_2[\text{Hg}^+][\text{Ar}]^2}{Da_2'/\Lambda^2 + \alpha_2[e]} \quad \dots\dots (7)$$

ここで, k_2 : 水銀原子イオンから分子イオン HgAr^+ への変換速度定数, Da_2' : この分子イオン HgAr^+ の両極性拡散係数, α_2 : 再結合係数

かくして放射強度 I は次式で与えられる。

$$I = \alpha_1[e][\text{Hg}_2^+] + \alpha_2[e][\text{HgAr}^+] = \frac{\alpha_1[e]k_1[\text{Hg}^+][\text{Hg}][\text{Ar}]}{Da_1'/\Lambda^2 + \alpha_1[e]} + \frac{\alpha_2[e]k_2[\text{Hg}^+][\text{Ar}]^2}{Da_2'/\Lambda^2 + \alpha_2[e]} \quad \dots\dots (8)$$

(1) 高アルゴン圧の放電管では分子イオンの拡散損失は再結合損失に比べて小さい, と考えられるから (8) 式の方母の拡散項を省略して

$$I = k_1[\text{Hg}^+][\text{Hg}][\text{Ar}] + k_2[\text{Hg}^+][\text{Ar}]^2 \quad \dots\dots (9)$$

が得られる。放射強度は水銀原子イオン密度に比例し, ひいてはパルス電流に比例することを示しているが, 図9のアルゴン圧 10 Torr + 水銀放電管についての測定結果がこれを実証している。

水銀原子イオンは両極性拡散と分子イオンへの変換によって減少すると考えられるから

$$\frac{d[\text{Hg}^+]}{dt} = Da'V^2[\text{Hg}^+] - k_1[\text{Hg}^+][\text{Hg}][\text{Ar}] - k_2[\text{Hg}^+][\text{Ar}]^2 \quad \dots\dots (10)$$

が成立し, これからただちに

$$[\text{Hg}^+] = [\text{Hg}^+]_0 \exp(-\lambda t) \quad \dots\dots (11)$$

$$\lambda = Da'/\Lambda^2 + k_1[\text{Hg}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 \quad \dots\dots (12)$$

ここで $[\text{Hg}^+]_0$: 水銀原子イオンの初期密度,

Da' : 水銀原子イオンの両極性拡散係数

が得られる。

(11), (12) 式を (9) 式に代入し, 次式が得られる。

$$I = (k_1[\text{Hg}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2)[\text{Hg}^+]_0 \times \exp[-(Da'/\Lambda^2 + k_1[\text{Hg}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2)t] \quad \dots\dots (13)$$

放射強度の減衰の時定数 τ_1 は

$$1/\tau_1 = Da'/\Lambda^2 + k_1[\text{Hg}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 \quad \dots\dots (14)$$

で与えられる。

(2) 低アルゴン圧でイオンの損失が主として両極性拡散によるとき放射強度 I は, (8) 式の方母の再結合項を省略して

$$I = \frac{\alpha_1 k_1[e][\text{Hg}^+][\text{Hg}][\text{Ar}]}{Da_1'/\Lambda^2} + \frac{\alpha_2 k_2[e][\text{Hg}^+][\text{Ar}]^2}{Da_2'/\Lambda^2} \quad \dots\dots (15)$$

で与えられる。この式は水銀原子イオンが分子イオンに変換され, 作られた分子イオンは主として拡散で消失するときの微弱再結合放射光の強度を表現している。放射強度は電子密度と水銀原子イオン密度の積に比例し, パルス電流の二乗に比例することを示しているが, 図8のアルゴン圧 2 Torr + 水銀放電管の測定結果がこれを実証している。

電子は両極性拡散と再結合によって消滅するが, 低アルゴン圧管では前者のみを考慮し

$$[e] = [e]_0 \exp(-Da/\Lambda^2 t) \quad \dots\dots (16)$$

ここで, $[e]_0$: 電子の初期密度, Da : 電子の両極性拡散係数

で近似することができる。また水銀原子イオン Hg^+ も主として拡散によって消失するから (12) 式の右辺第 1 項のみを残し, かくして

$$I = \left[\frac{\alpha_1 k_1[\text{Hg}][\text{Ar}]}{Da_1'/\Lambda^2} + \frac{\alpha_2 k_2[\text{Ar}]^2}{Da_2'/\Lambda^2} \right] [e]_0 [\text{Hg}^+]_0 \times \exp[-(Da/\Lambda^2 + Da'/\Lambda^2)t] \quad \dots\dots (17)$$

が得られる。このときの減衰時定数 τ_2 は

$$1/\tau_2 = Da/\Lambda^2 + Da'/\Lambda^2 \quad \dots\dots (18)$$

で与えられる。

かくして導出された放射強度減衰の諸式を用い, 前記の反応速度定数などを決定することができるが, まず (18) 式を用いて両極性拡散係数を求めてみよう。この式は図 11 の 2 Torr 管, 3 Torr 管のような低アルゴン圧の放射に適用される式である。図の破線で示すごとく減衰時定数は水銀蒸気圧に関係せずほぼ一定であるが, これは拡散によってのみプラズマ密度が減衰していることを明示している。この減衰時定数 $1/\tau_2 =$

図 15 アフターグローにおける電子密度の減衰

Fig.15. Decay of the electron density in the afterglow.

3,950 s⁻¹ および 2,850 s⁻¹ を (18) 式の左辺の値として選んでみる。この条件下では原子イオン Hg⁺ が圧倒的に多いと考えられるから $Da = Da'$ と置き、また $\Lambda = 0.65/2.401 = 0.27$ cm として計算すると、 $DaP_{Ar} = 290$ cm²s⁻¹ Torr, および 320 cm²s⁻¹ Torr が得られる。この数値は、Chanin らのイオン移動度⁽¹⁰⁾ から計算した値 360 cm²s⁻¹ Torr に近い。また、別報⁽⁷⁾ の時間分解プローブ測定による Hg-3 Torr Ar 管のプラズマ密度の減衰を図 15 に示すが、この減衰時定数は 630 μs, そして両極性拡散係数は $DaP = 350$ cm²s⁻¹ Torr で、これらの数値は比較的良好一致している、と見ることが出来る。

原子イオン→分子イオン変換速度定数 k_1 を求めるには (14) 式を用い、図 11 の 6~15 Torr 管の時定数逆数曲線のこう配から、 $k_1/P_{Ar}P_{Hg} = 1,650 \sim 1,800$ s⁻¹ Torr⁻² が得られる。前報では水銀蒸気圧が 0~2 Torr の範囲の曲線のこう配から $k_1/P_{Ar}P_{Hg} = 370$ s⁻¹ Torr⁻² を得たが⁽³⁾, この数値は直線関係が成立しない圧力範囲まで直線を延ばして得た値で、やや正確性に欠けるところがあった。この k_1 に比較すべきデータは著者らの知るところでは見あたらないが、水銀と他の希ガスの混合気体では唯一の例として

の反応に関する研究があり⁽¹¹⁾, 速度定数 $k = 1.7 \times 10^{-31}$ s⁻¹cm⁶ = 140 s⁻¹ Torr⁻² が報告されている。この一けたの違いはやや大きい、Ar と He の違いもあり、今後、水銀-希ガス混合気体のデータを蓄積していくことが望まれる。

最後に原子イオン→分子イオン変換速度定数 k_2 を決定しなければならないが、図 13 の高アルゴン圧領域の時定数逆数から (14) 式右辺の第 1 項、第 2 項を引いて、 $k_2/P_{Ar}^2 \approx 20$ s⁻¹ Torr⁻² が得られた。

この二つの原子イオン→分子イオン変換速度定数 k_1 , k_2 を比べると前者は後者の約 90 倍、従って水銀組成比が 1/90 を超えるときは Hg₂⁺ が多く、1/90 以下では HgAr⁺ が多くなることを予想させる。室温では組成比は ~1/1,000 であるから、HgAr⁺ が解離再結合を支配するものと考えられる。

6. む す び

異なるアルゴン封入圧の各種低圧水銀ランプをパルス放電し、そのアフターグローの放射を時間分解分光した。3651 Å 線を測定した結果、放射強度はアルゴン封入圧が高いほど強く、また水銀蒸気圧と共に強く放射され、また急速に減衰することを実証した。また低水銀蒸気圧の領域においても、高アルゴン圧放電管の放射の減衰は急速であり、このイオン消滅の過程は分子イオン HgAr⁺ が関与する解離再結合によることを提案した。一連の実験で得られたデータを解析し、両極性拡散係数 $DaP \sim 3 \times 10^2$ cm²s⁻¹ Torr, 水銀原子イオン Hg⁺→水銀分子イオン Hg₂⁺ 変換速度定数 $k_1/P_{Hg}P_{Ar} \sim 1.7 \times 10^3$ s⁻¹ Torr⁻², 水銀原子イオン Hg⁺→分子イオン HgAr⁺ 変換速度定数 $k_2/P_{Ar}^2 \sim 20$ s⁻¹ Torr⁻² を得た。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金（試験研究 2）によって行われた。名古屋大学名誉教授 武田進氏から貴重な御教示をいただいた。深く感謝の意を表す次第である。

(平成 2 年 7 月 25 日受付, 同 3 年 7 月 25 日再受付)

文 献

- (1) J. N. Bardsley et al.: "Dissociative Recombination", *Advances in Atomic and Molecular Physics*, p.1 (1970) Academic Press
- (2) V. A. Ivanov et al.: "Spectroscopic Investigation of Recombination Processes in Weakly Ionized Decaying Inert-Gas Plasma", *J. Appl. Spectrosc.*, **40**, 1 (1984)
- (3) 山根: 「低圧水銀-アルゴンアフターグローの再結合放射」, 電学論 A, **110**, 483 (平 2-8)
- (4) C. Santaram et al.: "The Band Spectrum of HgAr⁺", *Can. J. Phys.*, **44**, 1517 (1966)
- (5) N. J. Bridge: "Rotational Analysis of the Ultraviolet Emission Spectrum of HgAr⁺", *J. Mol. Spectrosc.*, **42**, 370 (1972)
- (6) J. T. Hougen: "An Interesting Example of Hund's Case (C) in HgAr⁺", *ibid.* **42**, 381 (1972)
- (7) 山根, 他: 「低圧水銀-アルゴン・アフターグローにおけるプローブ特性と両極性拡散係数の測定」, 電学論 A, 投稿中
- (8) 芝編: 物理常数表, p 119 (昭 19) 岩波書店
- (9) J. C. Polanyi: "Chemical Processes", Atomic and Molecular Processes, p.817 (1962) Academic Press
- (10) L. M. Chanin et al.: "Mobilities of Mercury Ions in He, Ne and Ar", *Phys. Rev.* **107**, 1219 (1957)
- (11) M. A. Biondi: "Processes Involving Ions and Metastable Atoms in Mercury Afterglows", *Phys. Rev.*, **90**, 730 (1953)

山 根 幹 也 (正員)

昭和 28 年東京大学理学部物理学
科卒業。同年 4 月日立製作所入社。
中央研究所に勤務し、主として、気
体放電、プラズマの研究、およびこ
の分野に関連する機器、デバイスの開発に従事。59
年日立製作所中央研究所を退社し、アマダメトレクス
(株)に常勤顧問、技師長として入社。60 年同同社を
退社。同年電気通信大学短期大学部教授。62 年電気
通信大学電気通信学部教授、現在に至る。工学博士。
日本物理学会会員。

石 田 信 之 (非会員)

昭和 36 年 2 月 27 日生。60 年九
州大学理学部中退。63 年電気通信
大学勤務。現在に至る。

名 取 乾 治 (非会員)

昭和 41 年 7 月 30 日生。平成 2 年
3 月電気通信大学電気通信学部卒
業。同年 4 月電気通信大学大学院電
気通信学研究科博士前期課程入学、
現在に至る。