単一ガス系における無声放電の電流成分*

(昭和 39 年 12 月 5 日 受 理)

横 畑 明・津 田 寛†

前報に引きつづき、ヘリウム、アルゴン、水素、酸素、窒素ガスについて放電電流中の低周波成分と高周波成分の割合および電流値の周波数分布を明らかにした。

ヘリウムでは放電が比較的均一で高周波成分はもっとも少なく、水素、アルゴン、酸素、窒素の順に高周波成分が多くなる。

高周波電流値は放電開始電圧、電流波形にみられるいわゆる“ヒゲ”の長さ、太さ、疎密さと密接な関係があり、不均一な放電ほど高周波電流値は大きくなる傾向をもつ。

これらの高周波電流値およびその分布がガスの種類により大きく影響をうける理由について、物理化学的な立場から電子親和力、電子-イオンの再結合、電子の平均自由行程、イオンの移動度などを考慮して解釈を試みた。

1 緒 言

すでに前報に述べたように、本研究の発端は無声放電化学反応と放射線化学反応との比較研究のための基礎資料を得るところにある。もちろん無声放電においても反応の主体は低エネルギーの電子によるものであり、概括して両者による反応内容は、きわめてよく類似しているものと考えられる。

しかし精細に考えてみるとかなり異なる面もある。統報で詳しく述べるように、Fricke の溶液に対する反応の比較を例にとってみても、無声放電の場合には雰囲気としてのガスの影響が、 γ 線照射の場合に比較して相当大きい。

また放電の場合には、電場が加えられていることも無視できない一つの因子であろう。とくに、放電の結果高周波振動電流が発生し、それと化学反応との関連について必ずしも意見の一致していない現在^{3,4)}、また全電流値に対する低周波電流と高周波振動電流との占むべき割合についても不明な箇所が多い現在⁵⁾、なによりもまず無声放電の基礎を確立することが必要となる。

本報告では前報に引きつづき、ガスの種類と放電電流、とくに高周波振動電流を中心として実験結果を述べるとともに、高周波電流値とガスの物理化学的性質との関係についても考察を行い、無声放電の基礎確立の一助に資したい。

2 実 験 方 法

2.1 放電管

前報に既述のものをを用い、とくに放電管の洗浄、乾燥には細心の注意をはらった。放電管の乾燥は真空乾燥によった。

2.2 ガス

純度 99.9%以上のものをそのまま用いた。

2.3 測定方法

前報既述のとおり熱電対型電流計を使用する方法によった。なお、測定はガスを放電管内に流しながら(流速約 120 cc/min)行なわれた。

3 実 験 結 果

3.1 低周波電流と高周波電流との関係

図 1 にそれぞれのガスについて低周波電流(<1 kc)と高周波電流(>1 kc)との関係を示す。さらに放電電流値に占める低周波電流の割合を放電間隙の異なる 2 種の放電管について表 1 に示した。すなわち、ヘリウムでは放電の結果発生する高周波電流は低周波電流より少ないが他のガスではいずれも高周波成分が多く、とくに酸素、窒素においてはそれぞれ低周波電流の 16 倍、19 倍(放電管間隙 8 mm の場合)にも達する。高周波発生順位はヘリウム<水素<アルゴン<酸素<窒素である。放電管間隙 3 mm の場合も同様の傾向であるが、図 1 および表 1 にみられるように放電間隙が狭くなると高周波電流は減少し、低周波電流は逆に増加する。したがって全電流値に占める低周波電流の割合は増加することがわかる。

a: 放電管間隙 8 mm の場合, b: 放電管間隙 3 mm の場合
■: 低周波, □: 高周波, 印加電圧: 17 kV

図 1 ガスの種類と低周波および高周波電流との関係

表 1 放電電流に占める低周波電流の割合(%)

放電管 気体	ヘリウム	水素	アルゴン	酸素	窒素
8 mm 間隙	83	25	24	6.4	5.4
3 mm 間隙	87	38	40	14	9.0

3.2 放電電流の周波数分布

前報の方法により放電電流値を <1, 1~10, 10~40, 40~70,

*1 この報告を“無声放電の化学反応に関する基礎的研究(第2報)”とする: 前報(第1報), 横畑, 津田, 日化 86, 682(1965).

† Akira YOKOHATA, Satoru TSUDA 広島大学工学部, 広島市千田町

1) N. Bach, *Chem. Eng. Progr.* 51, 478(1955).

2) 横畑, 津田, 日本化学会第 17 年会要旨集(1964)p. 369.

3) A. Klemenc, H. Hintenberger, H. Höfer, *Z. Elektrochem.* 43, 708(1937).

4) M. Suzuki, *Proc. Japan Acad.* 26, 20(1950).

5) 兵頭, 化学の領域 5, 12(1949).

印加電圧: 17 kV, 放電管間隙: 8 mm

図 2 放電電流の周波数分布

70~100, 100~400, 400~700, 700~1000 kc, 1~3, >3 Mc と 10 段階にわけ、各周波数域の電流値を算出した。結果を図 2 に示す(これを電流の周波数分布とよぶことにする)。ヘリウムでは高周波成分は少なく、とくに 400 kc~3 Mc の範囲はきわめて少ない。水素では 100~400 kc のところにピークをもつ。アルゴン、酸素、窒素では放電もはげしく 3 Mc 以上の成分値がとくに大きい特徴をもつ。なお、水素、酸素、窒素のいずれも 1 Mc 以下の分布の形状は実験条件の相違(今回はガスを流しつつ測定)を考慮にいれば、さきに著者の 1 人が公表した二重ヘテロダイン方法による結果のとなりより一致を示している。

印加電圧の影響についても実験したが、印加電圧が放電開始電圧より比較的大きい場合には電圧上昇にともなう電流値の増加はあるが、周波数分布の形状におよぼす影響はほとんど認められなかった。

放電間隙の影響については前述のとおり低周波電流値が増し、高周波電流値が低下するので周波数分布についてもその値は影響をうけるが、全般的にみて形状には大差はない。

4 考 察

以上、高周波電流はガスの特性によっていじりやすい影響をうける。

また、周波数分布はもちろん回路の時間定数に支配されている

6) 津田, 佐藤, 田原, 放電化学誌 2, 18, 29(1954); 日化 75, 383(1954); 82, 409(1961).

わけであるが、それ以外にガスの種類による影響もきわめていじりしい。ここではガスの種類と高周波電流との関係について考察をすすめる。

4.1 ヒゲの様相と高周波電流

放電電流のオシログラムによる観察ではヒゲの様相は気体の種類によってかなり異なることが認められる。図3はヒゲの様相を三つの型にわけて示したものである。

図3 ガスの種類とヒゲの様相

aの型に属するものはヘリウムであって、ヒゲは密で極度に短く、長さは酸素にくらべて数%以下にすぎない。

bの型の属するものはアルゴンおよび水素である。ヒゲは細く長く、比較的密である。ただし、水素の場合は放電管の壁の状態によりcの型に近づく場合もある。

cは窒素および酸素の場合であって、ヒゲが長く太く、ヒゲの間隔が疎である特徴を示す。

これらの観察をさきの実験結果と比較することによってヒゲの様相と高周波電流との間には密接な関係があり、ヒゲが長く、太く、疎であるほど高周波電流の発生は大きいことが明らかとなった。

鈴木ら⁷⁾の写真乾板を用いた実験結果によれば1本のヒゲは7~20個の小放電に対応するとされている。この小放電の数とガスの種類との関係は明らかでないが、この数はオシログラム上のヒゲの様相からみて、ガスの種類に大きく影響されているであろうことが推察される。すなわち、ヒゲの長さは電荷量に比例し、一方、一定電圧、一定放電間隙の場合小放電で運ばれる電荷量は一定値を有する($10^{-13} \sim 10^{-14}$ coulomb⁸⁾)とされている。したがって、小放電によって運ばれる電荷量がかりにガスの種類により大きな差異がないと考えるならば、ヒゲの長さは当然小放電の数に対応することとなる。

目下のところ定量的検討をする段階ではないが、1本のヒゲに含まれる小放電の数は数百kc~数Mcの高周波成分を規定して

いるものと考えられる。

4.2 印加電圧と周波数分布

印加電圧とヒゲの関係についてはすでに著者の1人⁹⁾によって研究され、電圧上昇はヒゲの密度を増加させるがヒゲの長さはあまり影響がないことが知られている。このことは本実験においてもオシログラムにより認められるところである。したがって、1本のヒゲの中に含まれる小放電の数は電圧によってほとんど影響されず、ガスの特性に基づくものとしてよい。すなわち、印加電圧の増加は周波数になんらの影響も与えず、ただヒゲの数の増加にともなう電荷量の増加が電流値の増加として現われるのみということになる。

4.3 放電開始電圧と高周波電流

放電開始電圧を表2に示す。

表2 ガスの種類と放電開始電圧との関係
(放電管間隙 8mm)

気体	ヘリウム	アルゴン	水素	酸素	窒素
電圧(kV)	1.8	4.4	9.2	13.8	15.4

放電開始電圧の順位と高周波電流値の順位の間にはアルゴン、水素の関係を除いては一致がみられ興味深い。

4.4 高周波電流値とガスの物理化学的性質との関係

高周波電流値がガスの種類によって大きく変動する事実は、ガスの物理化学的性質が高周波電流と密接な関係にあることを意味する。ガスの物理化学的性質のうち放電現象に関係深いものとしては「分子のイオン化電圧」、「分子の準安定状態の存在」その他多くの因子があげられるが、高周波発生にはつぎの性質がとくに密接な関係にあるように思われる。a) 電子親和力、b) 電子-イオンの再結合、c) 電子の平均自由行程、d) イオンの移動度。このうち、a)の大きいものおよびb)の反応断面積の大きいものは電子の消滅が起りやすく、したがって不均一放電になりやすいと考えられる。c)は電子エネルギーとの関連において重要である。すなわち、電子の平均自由行程の値が小さい場合は電場から得るエネルギーも小さい。したがってイオン化が起りにくく、放電開始電圧は高くなり、不均一放電になりやすい。d)は空間電荷の偏在との関係において重要である。すなわち、放電にともなうストリーマーが発生し、それによる空間電荷の偏在が生ずる。これが不均一放電の一因となると考えられるが、イオン移動度の大きいものほど、電荷の偏在は緩和されるものと思われる。

つぎに各ガスの高周波成分値をこれらの考えに基づいて検討したい。

ヘリウムの場合: ヘリウムのような単一原子気体では、電子-イオンの空間再結合による電子の消滅は少なく、また陰イオンの生成もない。電子の平均自由行程およびイオンの移動度は使用したガスの中でもっとも大きく¹⁰⁾、したがってストリーマーの発生にともなう空間電荷の偏在はもっとも起りにくいものと考えられる。したがって、高周波発生の要因となるものは、他のガスにくらべていずれも非常に小さく、高周波電流は少ないと考えられる。実験の結果もこの予想と一致している。

水素の場合: 水素原子の約 0.75 eV の電子親和力をもつので¹⁰⁾、たとえば(1)、(2)式による電子の消滅が起る。

7) M. Suzuki, Y. Naito, *Proc. Japan Acad.* 28, 469(1952).

8) 電気学会編, “放電ハンドブック” オーム社(1963)p. 130.

9) 電気学会編, “放電ハンドブック” オーム社(1961)p. 46.

10) F. H. Field, J. L. Franklin, “Electron Impact Phenomena” Academic Press, Inc., New York(1957)p. 311.

しかし、一方、電子の平均自由行程が大きいので、電界から得る電子のエネルギーも大きく、したがって、電離による電子の補給もこれをつぐなうに十分と考えられる。

実験によれば高周波成分も少なく比較的均一な放電となっているので、後者の影響が大きいといえる。

アルゴンの場合：ヘリウムと同じく単原子分子のため、電子の空間再結合による消滅は少なく比較的均一放電を予想させる。しかし、一方、 Ar^+ の移動度が小さいことによる空間電荷の偏在は大きいであろう。

これら総合的結果として、ヘリウムよりも高周波電流の占める割合は多く、窒素、酸素の場合よりも少なくなるものと解される。実験はこの予想の正しいことを示し、両者の中間に位している。

酸素の場合：酸素原子および分子は電子親和力が大きく、陰イオンをつくりやすい。またイオンの移動度もヘリウム、水素、アルゴンにくらべて小さく、したがって空間電荷の偏在も大きいであろう。このため放電が不均一になりやすく、高周波電流が多く発生するものと思われる。

窒素の場合：窒素も最近の研究によると陰イオンをつくること知られている¹¹⁾。しかし、イオンの移動度⁹⁾、平均自由行程¹²⁾はともに酸素にくらべ小さい。またイオン化電圧は酸素にくらべ、かなり高く、そのほか N_3^+ 、 N_4^+ の生成も考えられ¹³⁾、不均一放電を増長する因子が多い。実験の結果も高周波電流値はもっとも大きかった。

以上、ガスの種類による高周波電流の大小およびそれと関連の深い放電の均一性は、イオンの移動度、電子イオンの再結合、電子親和力の有無および平均自由行程などの立場から定性的に矛盾なく説明される。

しかし、この実験結果には多くの因子が複雑に関係していることは論をまたない。したがって以上の考察は高周波発生を解釈するための一つの試みとして提出したものである。

終りにこの研究にあたり終始有益なる討論の機会を得た防衛大学校鈴木桃太郎博士に深謝する。

11) G. J. Schulz, *Phys. Rev.* **116**, 1141(1959).

12) 電気学会オゾンイオン専門委員会編, “オゾンイオン・ハンドブック” コロナ社(1960)p. 201.

13) P. F. Knewstubb, A. W. Tickner, *J. Chem. Phys.* **37**, 2941 (1962).

ガス混合系における無声放電の電流成分^{*1}

(昭和39年12月5日受理)

横 畑 明・津 田 寛†

前報に引きつづき、今回は2成分混合ガス系および放電管に水を入れた場合(ガス-水蒸気系)を扱い、高周波電流の挙動を中心として単独ガスとの異同を明らかにした。

2成分混合ガス系の場合はその挙動が、a) はほぼ両者の中間にくるもの、b) 両者のいずれか一方に近いもの、の二つに大別される。a) に属するものとしては、ヘリウム-アルゴン、ヘリウム-水素系など、b) に属するものとしては、ヘリウム-酸素、アルゴン-酸素、窒素-水素系があげられる。

ガス-水蒸気系については、水素系がやや特異な挙動を示すほかはいずれもその高周波分布にかなりの類似性が認められる。

以上の実験結果は気体反応の立場から、主として電荷移動、電子親和力などによって理解される。

1 緒 言

前報ではヘリウム、アルゴン、水素、酸素、窒素ガスについて、放電電流値の周波数分布がガスの種類によって大きな相違を示すこと、そのほか印加電圧、放電間隙などの関係を明らかにし、ガスの種類と高周波電流値との関係について若干の考察を行った。

本報では2成分混合ガス系およびガス-水蒸気系を扱う。2極放電管の場合、ネオンに0.1%のアルゴンを加えると、異常に放電開始電圧の低下することが知られている¹⁾。この現象はつぎの反応により説明される。

同様の現象はアルゴン-水銀系においてもみられる。

混合ガス系においては、このような興味ある現象のほかに注目すべきものとして、質量分析計を使用して行なわれた火花放電下の生成イオン種についての研究があげられる²⁾。しかし、いずれも放電形式は、著者らの場合と異なる。

一般に無声放電で水溶液の反応を扱う場合、雰囲気をとえばアルゴンにしたとしても、実は気相はアルゴン-水蒸気の混合ガス系である。

したがって、混合ガス系の場合、前報で明らかにした高周波電流の様相が、どのような変化をうけるかきわめて重要な興味ある問題となる。

本報では混合ガスとしてアルゴン、ヘリウム、水素、酸素、窒素などの組み合わせによる2成分混合気体8種類について、またガス-水蒸気系については水溶液の放電反応を研究する場合と同一の条件にするため、放電管に水を入れた場合について実験し、放電電流、とくにその中の高周波成分について単独ガスの場合との異同を明らかにした。また、その原因となる放電管内での気体

^{*1} この報文は“無声放電の化学反応に関する基礎的研究(第3報)”とする；前報(第2報)、横畑、津田、日化 **88**, 686(1965)。

† Akira YOKOHATA, Satoru TSUDA 広島大学工学部、広島市千田町

1) 八田, “気体放電”近代科学社(1960)p. 46.

2) P. F. Knewstubb, A. W. Tickner, *J. Chem. Phys.* **36**, 684(1962).