

1 D 0 9 連続スキャン型 FTIR 分光器 Bruker120HR を用いた 時間分解分光とその応用

(岡山大理) 浜 陽一 (ヘイロフスキー研) S.Civis
(岡山大理) 川口 建太郎

【序】これまでに我々は、連続スキャン型 FTIR 分光器 Bruker120HR を時間分解分光測定できるように改良し (Chem. Phys. Lett. **369**, 293 (2003))、これを用いて、He と H₂、Ar と H₂ のそれぞれの混合気体にパルス放電をかけてそれぞれ H₃⁺ と ArH⁺ の発光をえた。そしてこれらの時間分解分光測定を行った。

今回、我々は、ラングミュアプローブ法によって放電プラズマ中の電子密度測定を行い、この結果と ArH⁺ の時間分解分光測定の結果をもとに ArH⁺ の数密度の測定、並びにイオン、電子間の再結合速度の測定を試みた。

【実験と結果】図 1、図 2 に H₃⁺、ArH⁺ の振動回転スペクトルの発光強度の時間変化を示す。圧力条件は He 8.0 torr + H₂ 0.38 torr と Ar 3.5 torr + H₂ 0.015 torr (放電時間はいずれも 20 μs) である。電子密度測定のために、図 3 に示すように、ラングミュアプローブを真空放電管内に据えつけた。プローブのプラズマ露出部は円筒形で直径は 1.0 mm、長さ 3.0 mm で、他の部分は直径 6.0 mm のガラス管で被覆した。また、放電管陽極の電位を V₊、プローブ電位を V_p とおく。またプローブを通過する電流を I とおく。この I は図 3 の 10 k Ω 抵抗にかかる電位差から求めた。ここで図 3 の真空放電管内のプローブ電位 V_p は図中の可変電圧源の操作により制御することができる。

ここで、He 1.1 torr, DC 200 mA の条件で放電中プラズマの電子密度測定をおこなった。このために図 3 の可変電圧源の供給する電圧を変化させ V_p、V₊ と I の関係をプロットした。図 4 にその結果を示す。

【考察】図 4 の結果より、上記の真空放電中プラズマの電子密度は $(1 \pm 0.5) \times 10^{10}$ 個 / cm³ と得られた。ここで、 $[e] = [\text{ArH}^+]$ と仮定すると、今回時間分解分光測定を行った ArH⁺ のピーク時の密度は $\sim 2.5 \times 10^{10}$ 個 / cm³ のオーダーにあると推定される。

H₃⁺、ArH⁺ 発光の時間分解分光測定結果からは、もし、イオンと電子の再結合が主であれば、減衰は $1/N(t)$ になる。ここで、電子密度測定により求めたピーク時のイオン密度を使用し、イオン信号の減衰が再結合反応によると仮定すると、半減期は 200 μs (再結合速度定数 $R_c = 10^7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) になると予想される。しかしながら、観測された減衰はいずれも早く、他の機構で脱励起している結論した。このことは減衰曲線の形からも支持された。すなわち、もしイオンと電子の再結合反応が主であれば減衰は $1/N(t)$ となるが、アフターグロー後の減衰は $1/N$ 減衰にはフィットせず、時定数 17 μs の指数関数でフィットした。ArH⁺ の最初のピーク以降の減衰についてはアフターグロー発光による 2 回目のピークの影響を考慮し解析に

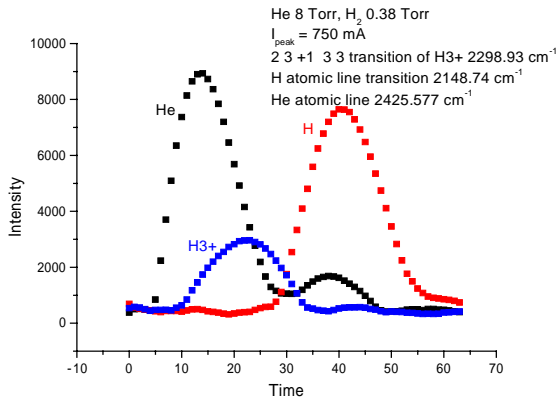


図 1 H₃⁺ の発光減衰曲線

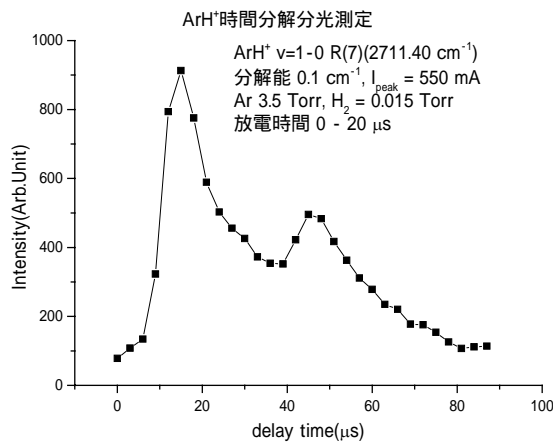


図 2 ArH⁺ の発光減衰曲線

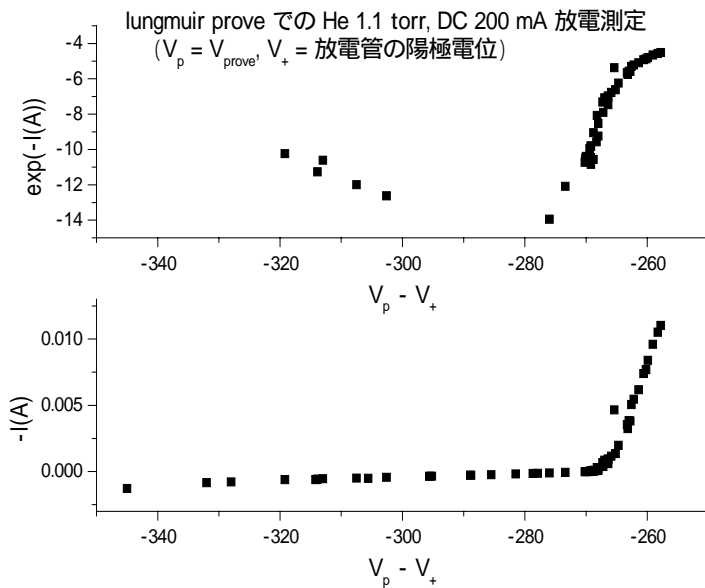


図 4 ラングミュアプローブの ($V_p - V_+$) と I のプロット

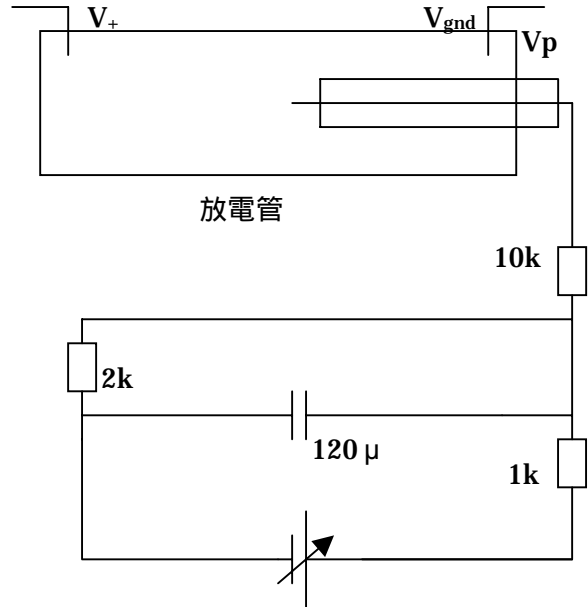


図 3 電子密度測定装置

は今回使用しなかった。したがって、この実験において ArH⁺ の 2 回目の減衰は主に衝突脱励起によって起こっていると結論した。また、H₃⁺ については、指数関数減衰や 1/N 減衰ではフィットしなかった。このことから、H₃⁺ の消滅には複数の反応が同時にかかわりをもっていると考えられる。

【最後に】現在、型 ADC と連続スキャン型 FTIR 分光器を用いた時間分解分光システムを開発しており、これについても報告を予定している。