

技術論文

発光スペクトル波長表データベースの作成とグロー放電
スペクトル解析への応用

我 妻 和 明*

Database system of wavelength tables and its application to study
of the emission lines excited by glow discharge plasmas

Kazuaki WAGATSUMA*

*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai 980-77

(Received 7 October 1996, Accepted 27 November 1996)

From coupling calculations among the excited energy levels of elements, a database of the wavelength tables has been compiled. It is absolutely advantageous that the computer-aided database system can be constructed without inputting numerous data comprising wavelength values and their upper/lower energy levels. A computer program for searching emission lines has been also developed. The spectral interference of nickel to the iron analytical lines emitted by a glow discharge plasma was examined using the database system.

Keywords : database program; wavelength table; emission line; glow discharge plasma.

1 緒 言

一般に、原子発光スペクトルは多くの励起準位間に生じる複雑な遷移過程に起因するために、数多くの発光線から構成される。更に、複数の元素がプラズマ内に存在する場合は、極めて錯綜したスペクトルパターンが得られ、その解釈は簡単ではない。このような発光線の選択や帰属を行う場合には、発光線を元素別・波長順に分類し、その上位/下位準位などの帰属情報、励起方法別の相対強度や遷移確率などの強度情報を合わせて示した波長表が必要である。

現在、数点の波長表が刊行されているが^{1)~6)}、それぞれ欠点があり必ずしも使いやすいとは言えない。最も広範に引用されているものは、Harrison¹⁾ 及び Phelps²⁾ による MIT Wavelength Tables であり、この波長表は

ほとんどの元素に対して、実測されたスペクトル線を強度が非常に小さいものも含めて集録しているが、帰属情報は全く示されていない。Zaidel ら⁴⁾の波長表には多くの中性原子線についてその帰属情報も含めて集録されているが、イオン線についてはあまり詳しくない。Kelly⁵⁾の波長表は専ら 200 nm 以下の発光線を扱っている。Striganov ら⁶⁾により編集された波長表はこれらの中で最も体裁の整ったものであるが、一部の元素のスペクトル線のみの記載である。更に、これらの波長表中に示されているスペクトル線強度は、多くの場合アーク放電及びスパーク放電励起源による測定に基づくものであることに留意しなければならない。

グロー放電プラズマにおける原子の励起・電離過程はほかのプラズマと同一ではなく、従って、その発光強度は従来の波長表に記載されているアーク/スパーク放電プラズマからの発光強度とかなり異なったものになることが予想される。一般に、強度は分光器感度の波長依存

* 東北大学金属材料研究所: 980-77 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

性等を考慮する必要があり、取り扱いが複雑となる。そこで、本研究では強度の問題を一時棚上げにし、各元素の励起エネルギー準位から適当な選択律により理論的に得られるスペクトル線の波長を計算し、その値を実測値と照らし合わせる方法を採用した。このようにして得られた波長表は、遷移確率が極めて小さいなどの理由により理論上は存在しても、実際にはチャート上に現れないスペクトル線を表中に含むという欠点はあるが、グロー放電プラズマ励起のスペクトル線研究のためには適したものと考えられる。

励起エネルギー値の入力、波長の計算及び波長検索の一連のデータ処理をパーソナルコンピュータ上で行い、波長表データベースとして運用している。本報では、波長表の作成方法及び検索プログラム、更に分析線選択における使用例について報告する。

2 波長表データベースの作成方法

エネルギー準位入力支援プログラム、波長値算出プログラム、更に後述するデータベース検索プログラムを作成した。使用したパーソナルコンピュータは Epson PC (NEC PC-98 互換機) であり、プログラム言語としては Microsoft MS-BASIC Ver. 7.1⁷⁾ を使用した。運用可能なオペレーティングシステム (OS) としては MS-DOS Ver. 3.1, 3.3, 5.0, 6.2⁸⁾ であり、加えて Windows 95 上でも正常に動作することを確認した。

Fig. 1 はデータベース作成の手順を示したものである。カップリング計算にはそれぞれの原子種 (中性原子、一価イオン、二価イオン…ごと) の励起電子配置に対応するエネルギー準位 (スペクトル項) が必要である。計算に使用したエネルギー準位は Moore の Atomic Energy Levels^{9)~11)} から引用したが、3d 遷移金属元素¹²⁾ や Ar, Ne 等¹³⁾, Moore の著作以降のデータがある場合には最新のものを使用した。

個々のスペクトル項を識別する因子としては、励起エネルギー、電子配置、一組の (有効な) 量子数¹⁴⁾ がある。多くの元素の場合、電子系全体としての軌道、スピン及び全角運動量を表す **LSJ** の組み合わせが有効な量子数となる。このような元素におけるスペクトル線は、原則として **LS Coupling** の選択則¹⁵⁾ に従うことが知られており、本プログラムにおいてもこの規則に適合する計算方法を用いた。しかし、異多重項間遷移¹⁵⁾ による発光線等、**LS Coupling** に従わないスペクトル線も特に原子番号の大きい元素について数多く出現するので、**Coupling** 形式によらず厳密に成立する次の選択則¹⁵⁾, a) Parity 禁制, b) 全角運動量変化に関する禁制, のみ

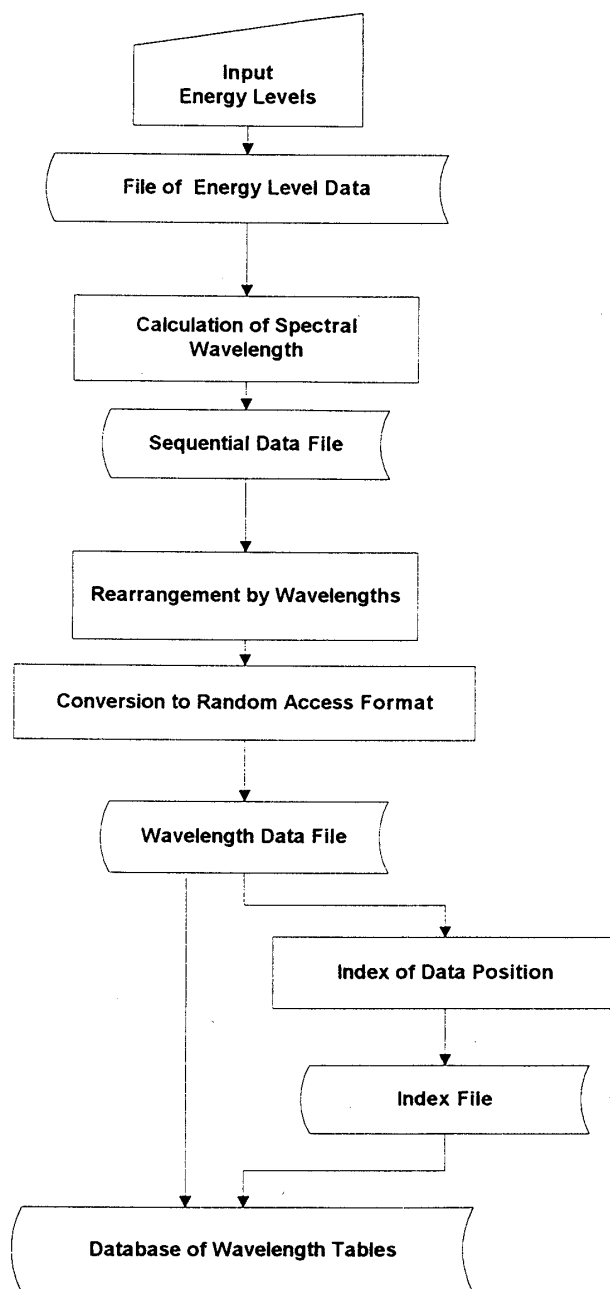


Fig. 1 Flow chart of the computer program for making the database of wavelength tables

を条件とした場合に得られるスペクトル線もデータベースに収録した。更に、元素の種類によっては **LSJ** の組み合わせが意味のある量子数とならない場合がある。例えば、希土類元素では **jj Coupling**¹¹⁾ が成立し、希ガス中性原子では **jl Coupling**⁹⁾ によるスペクトル項の表示が良好な近似であることが知られている。このような場合には、上記の **Coupling** 形式によらず成立する選択律によりスペクトル線を計算し、かつそれぞれの **Cou-**

pling 形式によりそのスペクトル項を表示した。

Fig. 1 に示すように、入力したエネルギー準位値は単位データファイルとして保存され、かつスペクトル線波長の計算に使用される。算出スペクトル線データは波長順に並べ換えられた後、ランダムアクセスファイルに変換され、波長ファイルとしてハードディスク中に保存される。更に、高速でデータファイルへアクセスするために、波長ファイル中のデータ位置をあらかじめ記録した索引ファイルを作成する。完成したデータベースは原子種ごとに作られた 1 組の波長データファイルと索引ファイルの集合体である。

このようにして算出されたスペクトル線の波長は真空中での値を示している。真空紫外線領域以外の通常の分光器で測定される波長は、計算値を空気の屈折率で補正することが必要であり、本プログラムでは Edlén の空気屈折率の波長分散式¹⁶⁾を用いた較正法を採用した。

3 波長表データベース検索プログラム

波長表データベースを用いて、種々の検索条件を与えた場合に該当するスペクトル線を高速で選択できるように専用プログラムを別に作成した。Fig. 2 はスペクトル線検索のフローチャートを示したものである。最大 10 元素、5000 本のスペクトル線をメモリー上で処理できるようにプログラム設計を行った。

最初に、波長領域と元素名（中性原子とイオンは別のもので扱う）を入力すると、プログラムはそれぞれの原子種の索引ファイルを参照し読み出すデータ領域を決める。次に、個々の原子種ごとに更に詳細な検索条件を設定することが可能である。この場合の検索条件としては、スペクトル線帰属に対応する上位及び下位準位の

- a) 励起エネルギー
- b) 項多重度
- c) カップリング形式

であり、更に励起エネルギーについては、単一値、ある値以上/以下/範囲の検索ができる。個々の波長データファイルより検索条件に適合するスペクトル線を選び出し、波長順に並べ換えた後、ディスプレイに出力あるいはプリンタ印刷を行う。

Fig. 3(a)～(c) は検索プログラムのディスプレイ上の幾つかの表示画面をハードコピーしたものである。画面は、検索対象として銅原子、銅一価イオン、アルゴン原子、アルゴン一価イオンを選び、操作を行った例を示している。(a) は元素選択画面であり、検索原子種として銅原子を選んでいるところを示している。画面から分かるように、水素原子線からビスマス一価イオン線までは

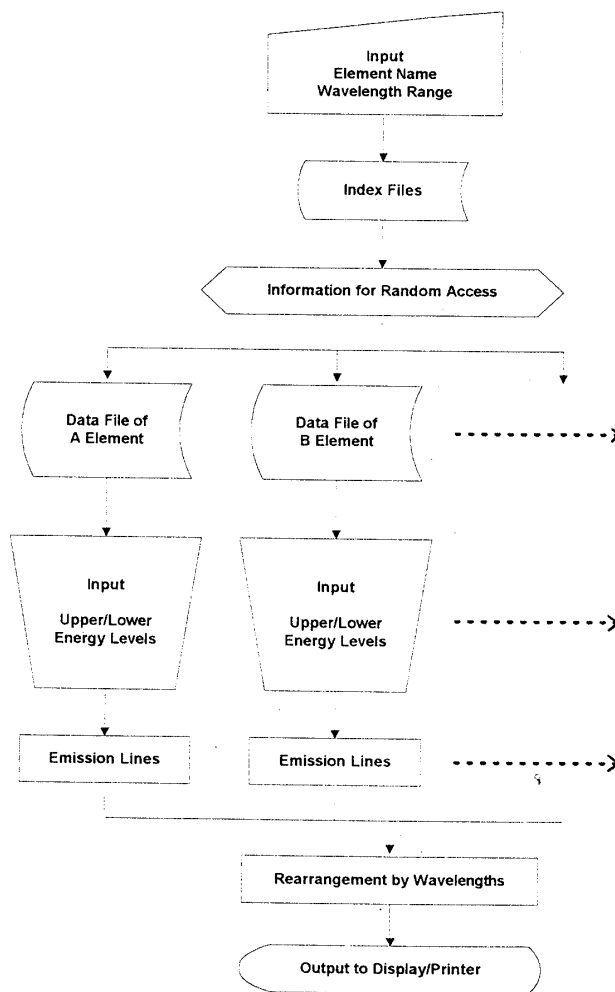


Fig. 2 Flow chart of the computer program to find the emission lines under the various search conditions

とんどすべての元素のスペクトル線を検索することが可能である。(b) は検索条件設定画面であり、銅原子に対して上位準位の励起エネルギー範囲を設定している。(c) は検索結果であり、銅原子の共鳴線 CuI 324.753 nm 近傍にあるアルゴンイオン線 ArII 324.749 nm が分光干渉する可能性を示唆した結果となっている。

4 分析線選択のための情報

アルゴングロー放電プラズマを用いた場合の鉄の分析線としては、FeI 344.060 と FeI 344.098 nm の原子線が強度が大きく適している¹⁷⁾。鉄定量分析の際に比較的多量に共存する可能性のあるニッケルの発光線による分光干渉について、データベース情報により調べた。Table 1 は上記の鉄分析線近傍におけるニッケルのスペ

Fig. 3 Hard copies of the computer display on running the search program: selection of the elements (a), input of the conditions regarding the excitation energy (b), and the table of resultant emission lines (c)

Table 1 Database survey of iron and nickel emission lines neighboring the FeI 344.060 nm

Wavelength/nm		Upper level/eV			Lower level/eV		
FeI	343.762	6.0382	1G_4	$4p^u$	—	2.4326	3H_5 $4s^g$
FeI	343.794	6.8723	3G_5	$4p^u$	—	3.2670	3H_5 $4s^g$
FeI	343.810	6.3326	5D_4	$5p^u$	—	2.7275	3G_4 $4s^g$
FeII	343.823	13.0436	$^6G_{2\frac{1}{2}}$	$5d^g$	—	9.4387	$^2P_{1\frac{1}{2}}$ $4p^u$
FeII	343.871	9.8299	$^6P_{2\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	6.2255	$^4P_{2\frac{1}{2}}$ $4s^g$
FeII	343.878	10.7222	$^2F_{3\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	7.1179	$^4P_{2\frac{1}{2}}$ $4s^g$
NiII	343.892	15.1087	$^2G_{3\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	11.5045	$^2F_{3\frac{1}{2}}$ $4s^g$
FeI	343.903	6.3316	3H_5	$4p^u$	—	2.7275	3G_4 $4s^g$
NiI	343.982	7.3429	5F_1	$4d^g$	—	3.7397	5F_2 $4p^u$
FeI	343.996	6.6415	5P_2	$4d^g$	—	3.0384	7P_2 $4p^u$
NiII	344.021	12.3261	$^2F_{3\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	8.7233	$^2G_{4\frac{1}{2}}$ $4s^g$
FeII	344.025	8.3407	$^2D_{1\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	4.7379	$^2D_{1\frac{1}{2}}$ $4s^g$
FeI	344.030	6.4607	5P_1	$5p^u$	—	2.8580	3P_0 $4s^g$
FeI	344.048	6.9990	4	$5d^g$	—	3.3964	5F_3 $4p^u$
FeII	344.055	10.1217	$^2F_{2\frac{1}{2}}$	$4s^g$	—	6.5192	$^8P_{3\frac{1}{2}}$ $4p^u$
FeI	344.060	3.6024	5P_3	$4p^u$	—	0.0000	5D_4 $4s^g$
FeI	344.074	6.3608	3F_4	$4p^u$	—	2.7585	3G_3 $4s^g$
FeII	344.086	10.7303	$^2F_{2\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	7.1281	$^4P_{1\frac{1}{2}}$ $4s^g$
FeII	344.098	12.7018	$^2D_{2\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	9.0998	$^4F_{2\frac{1}{2}}$ $4s^g$
FeI	344.098	3.6536	5P_2	$4p^u$	—	0.0516	5D_3 $4s^g$
FeII	344.127	10.7298	$^4D_{1\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	7.1281	$^4P_{1\frac{1}{2}}$ $4s^g$
FeII	344.141	12.3452	$^4F_{4\frac{1}{2}}$	$5s^g$	—	8.7436	$^2G_{3\frac{1}{2}}$ $4p^u$
NiI	344.142	7.2567	3G_3	$4d^g$	—	3.6551	3F_4 $4p^u$
FeII	344.161	12.6087	$^6D_{4\frac{1}{2}}$	$6s^g$	—	9.0073	$^4F_{4\frac{1}{2}}$ $4p^u$
FeII	344.175	12.6087	$^6D_{4\frac{1}{2}}$	$6s^g$	—	9.0075	$^4D_{3\frac{1}{2}}$ $4p^u$
FeII	344.190	9.1117	$^4F_{3\frac{1}{2}}$	$4s^g$	—	5.5106	$^4D_{3\frac{1}{2}}$ $4p^u$
NiI	344.203	7.0204	3H_6	$4d^g$	—	3.4195	5G_5 $4p^u$
FeII	344.222	7.5680	$^4G_{2\frac{1}{2}}$	$4p^u$	—	3.9673	$^2F_{3\frac{1}{2}}$ $3d^g$
FeI	344.236	5.8792	1D_2	$4p^u$	—	2.2786	3P_2 $4s^g$
NiII	344.252	14.7929	$^2F_{2\frac{1}{2}}$	$6s^g$	—	11.1925	$^6G_{3\frac{1}{2}}$ $4p^u$

クトル線の存在状態を示している。NiI 343.982, NiII 344.021, NiI 344.142, NiI 344.203 nm 等の発光線が出現する可能性があるが、鉄の分析線からは 0.05 nm 以上離れているため分光干渉はほとんどないと考えられる。

Fig. 4 はスペクトル線の実測結果である。アルゴン 5.3×10^2 Pa (4 Torr), 500 V の定電圧放電で純鉄 (a) 及び純ニッケル (b) を試料として測定を行った。この波長領域にあるニッケル発光線は強度が小さいので強度軸を 20 倍して表示している。図から明らかなように鉄の分析線の波長付近にはニッケルの発光線はなく、データベース情報が有効なものであることを示している。この波長付近では NiII 344.021 と NiI 344.203 nm の発光線が見いだされる。又、Table 1 中に示されている鉄のイオン線は強度が著しく小さいためスペクトルとしては現れていないと考えられる。

データベース作成においてはデータ入力作業が労力と

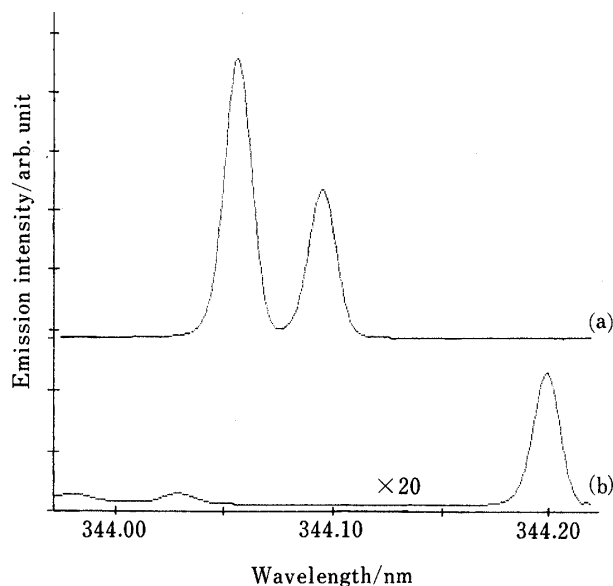


Fig. 4 Spectral scans of iron (a) and nickel (b) emitted by the glow discharge plasma source
Discharge voltage: 500 V; Plasma gas: Ar 5.2×10^2 Pa

時間のかかるものとなる。特に、スペクトル線は極めて数が多いためその入力には困難が予想される。本報で紹介した方法は、膨大で煩雑な波長データ入力を行うことなくスペクトル線データベースを比較的簡単に構築できるという特長を持つ。又、個々のスペクトル線についてその帰属情報を併せて表示できるので、分析線選択の用途に加えてスペクトル線の励起機構の研究等に利用できる。データベース検索による知見をもとに、グロー放電プラズマにおける励起・電離過程についての考察を報告している^{18)~20)}。

本ソフトウェアをフリーソフトとして公開しています。本ソフトウェアについての問合せ先: 筆者あて (Fax: 022-215-2131, E-mail: wagatsuma@imr.tohoku.ac.jp)。

文 献

- 1) G. R. Harrison: "MIT Wavelength Tables", (1969), (MIT Press, Cambridge).
- 2) F. M. Phelps: "MIT Wavelength Tables", Vol. 2 (Wave-length by Elements), (1982), (MIT Press, Cambridge).
- 3) C. E. Moore: "Ultraviolet Multiplet Table", NBS Circular 488 (1952).
- 4) A. N. Zaidel, V. K. Prokof'ev, S. M. Raikii: "Spektraltabellen", (1961), (VEB Verlag Technik, Berlin).
- 5) R. L. Kelly: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, Suppl. No. 1 (1987).
- 6) A. R. Striganov, N. S. Sventitskii: "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms", (1968) (Plenum, New York).
- 7) Microsoft BASIC Professional Development System Programming Guide: (1981), (マイクロソフト).
- 8) MS-DOS Programmers Reference Manual, (1989), (NEC).
- 9) C. E. Moore: "Atomic Energy Levels", Vol. 1, NBS Circular 467 (1949).
- 10) C. E. Moore: "Atomic Energy Levels", Vol. 2, NBS Circular 467 (1952).
- 11) C. E. Moore: "Atomic Energy Levels", Vol. 3, NBS Circular 467 (1961).
- 12) J. Sugar, C. Corliss: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, Suppl., No. 2 (1985).
- 13) S. Bashkin, J. O. Stoner, Jr.: "Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams", Vol. 2, (1981), (North-Holland Publishing, Amsterdam).
- 14) J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder: "Valence Theory", (1970), (John Wiley, New York).
- 15) G. Herzberg: "Atomic Spectra and Atomic Structure", (1944), (Dover, New York).
- 16) B. J. Edlén: *Metrologia*, **2**, 81 (1966).
- 17) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Anal. Chem.*, **56**, 908 (1984).
- 18) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 269 (1991).
- 19) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 349 (1996).
- 20) K. Wagatsuma: *Z. Physik D*, **37**, 231 (1996).

要 旨

原子種の励起準位間のカップリング計算により波長表データベースを作成した。この方法は波長入力の膨大で煩雑な作業を行うことなく、比較的簡単にデータベースを構築できるという大きな特長がある。又、個々のスペクトル線について帰属情報が得られるのでグロー放電スペクトルの解析に有効である。データベースの運用に不可欠な検索プログラムも併せて作成した。応用例として、鉄の分析線に対するニッケルの分光干渉をデータベース情報を用いて解析した結果を述べる。