

総合論文

グロー放電発光分光法におけるスペクトル線の選択と
その励起・電離過程

我妻 和明*

(1992年3月9日受理)

グリム型グロー放電管を励起源とした場合に測定される、銅、銀、アルミニウム、スズ、鉛及びビスマスの発光線の帰属・分類を行った。幾つかの元素について非常に強度の大きいスペクトル線が真空紫外波長領域で観察されるが、それらは一般の波長表においては分析線としてマークされていないものである。イオン線の発光強度は主に使用するプラズマガスの種類に依存する。測定された一価イオン線の励起機構についてアルゴン、ネオン、窒素及びヘリウム混合ガスの場合について考察した。その励起には試料原子とプラズマガスの間の共鳴的な電荷移動衝突が重要な役割を果たしていると考えられる。

1 緒言

原子(イオン)はそれぞれ固有の励起電子配置を持ち、しかも一つの電子配置に対して複数のエネルギー準位が存在するため、スペクトル線の発生に關与する遷移経路は極めて多数なものとなる。しかしながら、非常に複雑なスペクトルを呈する場合においても、その原因となる光学遷移はでたらめに秩序なく起こっているのではなく、励起源の種類やエネルギーに依存して一定の規則のもとに発光スペクトルは構成されていると考えられる。グロー放電プラズマを使用する場合においても試料原子の発光線が数多く観察されるが、グロー放電プラズマ励起の発光線を類型化して分類する研究はこれまでほとんど報告されていない。

グロー放電により生じるプラズマは、その電子の平均速度(電子温度)に比較してガス温度が著しく低い¹⁾、熱非平衡なプラズマである²⁾。従って、励起・電離衝突に關与する各種粒子の速度分布が熱平衡プラズマの場合と比較して大きく異なるため、観測されるスペクトル線のパターンも熱平衡プラズマを励起源とした場合に比べて変わる可能性がある。

発光線は大別して原子が励起される原子線と、原子が電離+励起を受けて発光するイオン線に分類される。イオン線を励起するためには、原子線を励起する場合と比較してイオン化電位に相当する余分なエネルギーが必要である。粒子間衝突の際に授受されるエネルギー値の上

限に応じて励起・電離できる準位に制約が加えられる。試料原子から発せられるスペクトル線の種類や発光強度を解析することにより、どのような衝突過程がプラズマ中でその励起・電離反応を支配しているかを推定することができる。

本研究では、プラズマガスとしてアルゴン、ネオン、窒素の3種類の純ガスとヘリウム混合ガス系を使用して測定した銅、銀、アルミニウム、スズ、鉛、そしてビスマスのスペクトル線を分類帰属し、ガスの種類が試料原子の励起・電離過程に与える影響について議論する。プラズマ内に存在する粒子がもつ内部エネルギーは、各ガスの励起準位により決まるそれぞれ固有のものであり、ガスの種類を変えるとその値は大きく変わる。このようなガス粒子が保持するエネルギーはガス-試料粒子間の衝突の際に試料原子を励起・電離させるエネルギーとして伝ばされる。従って、プラズマガスの種類と励起を受ける試料原子(イオン)のスペクトル線の相関を調べることは、グロー放電プラズマで起こる様々な素反応を解明するうえで極めて有力な解析手法であると考えられる。

2 実験装置と方法

実験に使用したグロー放電管は、一般に Grimm 型³⁾⁴⁾と呼ばれている中空円筒形陽極-平板陰極型放電管である。中空陽極の内径は 8.0 mm であり、電極間距離は 0.4~0.6 mm となるように調節した⁵⁾。試料自身を陰極として放電管に取り付けた後、油回転真空ポンプにより管内部を 1.3 Pa (10^{-2} Torr) の真空度まで排気す

* 東北大学金属材料研究所: 980 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

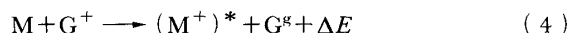
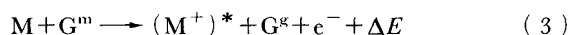
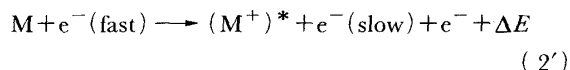
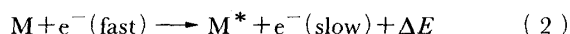
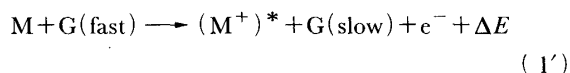
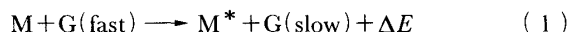
る。その後ピラニ真空計によりプラズマガスの導入圧力を調節し、直流安定化電源により極間に電圧を引加して放電を開始させる。ピラニ真空計の目盛の各ガスに対する補正はメーカーが公表している校正曲線に基づいて行った。なお、プラズマガスは放電中は連続的に流されて放電を維持する。

測定に使用した分光器は3種類である。波長200 nm以上での広波長範囲のスペクトルパターンを記録することを目的として、日立808型分光光度計を使用した。この分光器はスペクトル線の実測半値幅が0.1 nm程度であり比較的分解能である。又、大体220 nm以上の波長領域に対して、より高分解能でスペクトル線強度を正確に評価するために島津GE-340型分光器を使用した。この分光器の焦点距離は3.4 mであり、回折格子は1200 grooves/mm、ブレース波長300 nmのものを使用している。更に、波長範囲140~230 nmの真空紫外部を含む領域を専用に測定するために島津EGV-200型真空分光器を使用した。真空紫外部の発光線は大気中の酸素の吸収を受けるため、光路全体から酸素ガスを追い出すことが必要とされる。本研究においては、油回転ポンプにより分光器内部を2.7 Pa (2×10^{-2} Torr)程度の真空度まで排気し測定を行った。この分光器の焦点距離は2.0 mであり、回折格子は1200 grooves/mm、ブレース波長170 nmである。

測定に使用したガスはいずれも99.999%以上の純度であり、放電時の導入圧力は混合ガス系の場合を除き 9.3×10^2 Pa (7 Torr)である。又、ガス圧と放電電圧を固定した状態(定電圧モード)で発光線強度を測定した。

3 励起電離過程についての理論の概要

プラズマ中での原子の励起・電離現象は、種類の異なった様々な衝突におけるエネルギー授受の結果と考えることができるが、その衝突反応は次に示すように幾つかの過程に分類することが可能である⁶⁾。



上記の反応においてM, G, e^- はそれぞれ試料原子、プラズマガス、電子であり、又、添字の+, m, gはそれぞれイオン、準安定状態、基底状態を示している。更に、 ΔE は衝突の前後で授受されるエネルギー差を表している。

反応(1), (2)は粒子のもつ運動エネルギーが衝突の際に試料原子に与えられ、その結果として励起や電離反応が起こるもので第一種衝突と呼ばれている。式中表示されているfastはそれぞれの粒子が電離・励起反応を起こすのに十分な運動エネルギーをもっていることを表しており、その値は対象となる励起準位の位置エネルギーよりも大きいことが必要とされる。一方、反応(3), (4)は準安定状態にあるプラズマガス(イオン)が衝突時に脱励起して、その内部エネルギーが試料原子に与えられ電離反応が起こるもので第二種衝突と呼ばれている⁷⁾。例えば、Arの準安定準位は、11.6及び11.8 eVのエネルギーをもち⁸⁾、この値は金属原子の第一イオン化電圧より大きいので反応(3)(Penning ionization)は一般に起こり得ると考えられる。又、基底状態のArイオンのエネルギー(15.8 eV)⁸⁾は更に大きいので、反応(4)(charge transferあるいはcharge exchange ionization)は容易に起こると考えられるが、この反応は他の電離過程とは異なり電子の生成がないので高い生成効率を得るためにはエネルギー共鳴が必要である。反応(1)~(3)においては衝突後に生じる過剰なエネルギーは主に電子の運動エネルギーとして消費されるのに対して、反応(4)の場合においては $G^+ \rightarrow G^s$ で放出されるエネルギーとMのイオン化時に使われるエネルギーがほぼ等しい場合に反応確率が增大する。このため、最終生成物は基底状態のMイオンではなくエネルギー的に適合するMイオンの励起種であり、逆にエネルギー的に適合する励起状態・準位が存在しない場合にはこの反応は起こりにくい⁹⁾。

4 結果

4.1 銅

銅を陰極試料として得られるグロー放電プラズマからは多数の中性原子あるいは一価イオンに帰属される発光線を測定することができる。そのスペクトルパターンは極めて特徴的なもので、アーク放電などの他の発光分光分析用の励起源の場合と比較するとかなり異なっていることが分かる。特に、プラズマガスを変えた場合のスペクトルパターンの変化が目される。Fig. 1はガスとしてAr, Ne及びN₂を使用した場合に得られる波長領域210~300 nmのスペクトルチャートである。この領域に

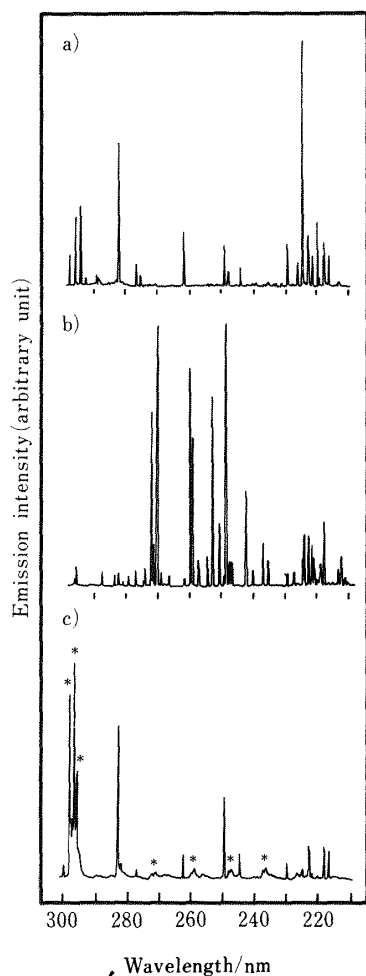


Fig. 1 Spectral scans of copper in the wavelength range from 210 to 300 nm recorded with (a) Ar (400 V/19.5 mA), (b) Ne (550 V/11.2 mA), and (c) N₂ (550 V/15.4 mA)

The lines due to N₂ gas are labeled with asterisks.

はガス成分に起因する発光線がほとんどないため (N₂ ガスには弱いバンドスペクトルがある), 図中のスペクトル線は Cu に帰属される. スペクトルは使用したプラズマガスに依存して大きく異なり, その相違点は相対強度の大小にとどまらず, 励起できる Cu (Cu⁺) の発光線の種類にも及んでいることが分かる. 実際, Fig. 1 の3枚のチャート (a)~(c) は, 同一の試料 (Cu) から得られたものと判断するのが困難であるほど大きく違っている. このようなスペクトルパターンの相違は, プラズマ中で試料原子が受ける励起・電離反応がガス原子・イオン又は分子により支配的に影響を受けることを示唆している.

Table 1 は実測された Cu のスペクトル線のうちで原子線のすべてを波長順にまとめたものであり, Table

2~4 は同様に一価イオン線について示したものである. 異なった3種類のガスを使用して励起される Cu のスペクトルには, それぞれのプラズマガスについて固有の幾つかの特徴を見いだすことができる. Cu の中性原子の共鳴線 (Cu I 324.7 nm, Cu I 327.4 nm) は使用するガスの種類によらず強度が大きい, 励起エネルギーが 6.0 eV 以上必要な非共鳴線については, Ar ガスによる励起が Ne や N₂ ガスによるものより強い発光強度を示す. 又, N₂ ガスの場合においては Cu の一価イオン線はほとんど観測することができない. これに対して, Ar や Ne プラズマからは Cu のイオン線を測定することができるが, この場合でも Ar と Ne とでは異なった種類のイオン線が主に発光している. Ar 励起プラズマでは, 3d⁹4p (8.23~8.66 eV)-3d⁹4s (2.12~2.98 eV) 遷移に基づくイオン線であるが, Ne 励起の場合には, 上記の遷移よりも高い励起エネルギーを必要とする 3d⁹5s (13.39~13.68 eV)-3d⁹4p (8.23~8.66 eV) 遷移によるスペクトル線が高い発光強度を示すことが分かる. Ar ガス励起の場合には, この 3d⁹5s-3d⁹4p 遷移に起因する発光線は全く観測されず Ne ガスの場合と著しく異なっている. 又, Ar 励起のスペクトルにおいては, 後述するように 3d⁹4p-3d⁹4s 遷移に属するイオン線の中で 224.8 nm のイオン線強度が特異的に大きい.

スペクトル線強度は放電電力やガス圧力に依存して増減するが, Table 1 に示した相対強度は放電条件に影響されない. Fig. 2 (a) (b) は, それぞれ Ar と Ne ガスを使用した場合の Cu の幾つかの発光線強度と放電電力

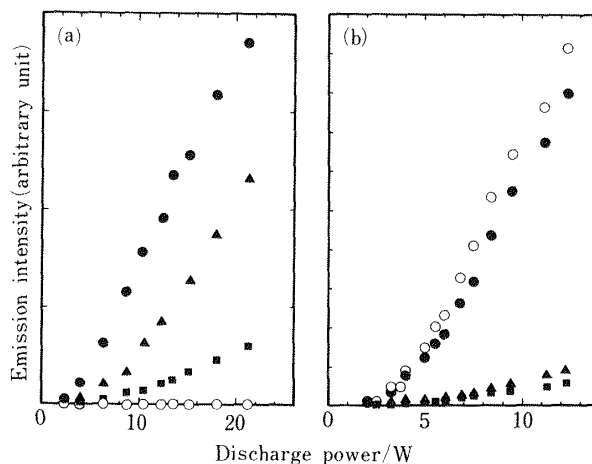


Fig. 2 Discharge power dependence of the emission intensities of Cu I 324.7 nm (●), Cu I 521.8 nm (▲), Cu II 207.1 nm (○), and Cu II 224.8 nm (■) lines emitted from the glow discharges filled with (a) Ar and (b) Ne plasma gas

Table 1 Observed atomic emission lines of copper

Wavelength (nm) (in air)	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
Cu I 216.51	5.725 4p ² D _{3/2}	—	0.000 4s ² S _{1/2}	W	ND	W
Cu I 217.89	5.688 4p ² P _{3/2}	—	0.000 4s ² S _{1/2}	W	W	W
Cu I 223.01	6.947 4p ² F _{7/2}	—	1.389 4s ² D _{5/2}	W	W	ND
Cu I 229.38	6.792 4p ² P _{3/2}	—	1.389 4s ² D _{5/2}	W	VW	VW
Cu I 249.22	4.973 4p ⁴ P _{3/2}	—	0.000 4s ² S _{1/2}	W	VW	M
Cu I 261.84	6.123 5p ² P _{3/2}	—	1.389 4s ² D _{5/2}	M	VW	W
Cu I 276.64	6.123 4p ² P _{3/2}	—	1.642 4s ² D _{3/2}	W	ND	VW
Cu I 282.44	5.777 4p ² D _{5/2}	—	1.389 4s ² D _{5/2}	S	W	S
Cu I 296.12	5.575 4p ² F _{7/2}	—	1.389 4s ² D _{5/2}	M	ND	—
Cu I 324.75	3.817 4p ² P _{3/2}	—	0.000 4s ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Cu I 327.39	3.786 4p ² P _{1/2}	—	0.000 4s ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Cu I 402.26	6.867 5d ² D _{3/2}	—	3.786 4p ² P _{1/2}	VW	ND	ND
Cu I 406.26	6.867 5d ² D _{5/2}	—	3.817 4p ² P _{3/2}	W	ND	ND
Cu I 510.56	3.817 4p ² P _{3/2}	—	1.389 4s ² D _{5/2}	W	W	ND
Cu I 515.32	6.191 4d ² D _{3/2}	—	3.786 4p ² P _{1/2}	M	VW	W
Cu I 521.82	6.192 4d ² D _{5/2}	—	3.817 4p ² P _{3/2}	M	VW	W
Cu I 522.01	6.191 4d ² D _{3/2}	—	3.817 4p ² P _{3/2}	M	VW	W
Cu I 570.02	3.817 4p ² P _{3/2}	—	1.642 4s ² D _{3/2}	VW	VW	VW
Cu I 578.21	3.786 4p ² P _{1/2}	—	1.642 4s ² D _{3/2}	VW	ND	VW

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected; —: not estimated due to overlapping with gas lines

の関係を示したものである。イオン線 Cu II 270.1 nm は Ar の場合には放電電力を増しても全く測定することはできないが、Ne では電力によらず常に Cu 原子の共鳴線 Cu I 324.7 nm と同程度の強度を呈する。この例から分かるように、Cu のスペクトルパターン、特にイオン線の励起は主にプラズマガスの種類に支配されていると考えることができる。

スペクトル線強度は一般に脱励起の起点となる準位の状態密度とその際の遷移確率の積で表される。Table 2 は 3d⁹4p-3d⁹4s 遷移に帰属される Cu のイオン線の測定結果である¹⁰⁾。Ar 励起の場合においては 224.8 nm のイオン線強度が非常に高いが、励起エネルギーにそれほど差異がないにもかかわらずその他の 3d⁹4p 状態に属する準位を起点とする発光線には高い強度を示すものがない。一方、Ne 励起の場合では 224.8 nm の発光強度は小さく、3d⁹4p 状態に属するこれ以外の発光線のなかには 224.8 nm よりも高い強度を示すものがあることが分かる。又、文献値においても 224.8 nm の発光強度は特に大きくなく、3d⁹4p グループの他の発光線と同程度の強度を与えることが報告されている¹¹⁾。遷移確率は励起源やプラズマガスの種類に依存しないので、Ar 励起のスペクトルにおいて 224.8 nm のイオン線の強度

が異常に高いのは、この線の上位準位 4p ³P₂ (8.24 eV) の状態密度がなんらかの原因により 3d⁹4p 電子配置に属する他の準位項に比較して高くなっているためと考えることができる。又、Table 3 は 3d⁹5s-3d⁹4p 遷移について同様に実測される Cu イオン線をまとめたものである¹⁰⁾。これらのスペクトル線は Ne 励起の場合のみ高い強度を呈する。従って、Ne プラズマにおいては、その上位準位である 3d⁹5s 励起電子配置に属するスペクトル項の密度が顕著に高められていると推論することができる。このように特定のスペクトル項へ選択的に励起が起こる現象は、Boltzmann 分布が成り立つ熱平衡プラズマでは考えにくいものであり熱非平衡のグロー放電プラズマに特徴的なものと考えられる。

Ar 励起プラズマの例から分かるように、上記のイオン線の励起機構はかなり鋭い選択性をもったものである。電子の運動エネルギーはある程度の幅を有する分布をもつので、電子衝突による電離・励起過程 {式(2')}によりこのような選択的励起を説明するのは困難である。一方、電荷移動衝突による電離・励起反応 {式(4)}においては、エネルギー的な共鳴が必要となるため上記のような特定のエネルギー準位密度を高める原因となり得る。Fig. 3 は一価イオンのエネルギー準位図を

Table 2 Observed Cu II lines assigned to the transitions from the $3d^9 4p$ to the $3d^9 4s$ configuration

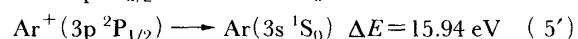
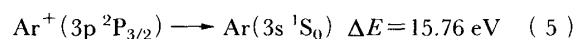
Wavelength/nm (in vacuum)	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
194.46	9.094 ¹ D ₂	—	2.719 ³ D ₃	VW	M	ND
197.05	9.125 ¹ P ₁	—	2.833 ³ D ₂	ND	W	ND
198.00	9.094 ¹ D ₂	—	2.833 ³ D ₂	ND	M	ND
198.99	9.063 ³ D ₁	—	2.833 ³ D ₂	ND	M	ND
200.03	8.917 ¹ F ₃	—	2.719 ³ D ₃	VW	S	ND
201.62	9.125 ¹ P ₁	—	2.975 ³ D ₁	ND	W	ND
201.75	8.864 ³ D ₂	—	2.719 ³ D ₃	ND	W	ND
202.61	9.094 ¹ D ₂	—	2.975 ³ D ₁	ND	M	ND
203.65	9.063 ³ D ₁	—	2.975 ³ D ₁	VW	VS	ND
203.78	8.917 ¹ F ₃	—	2.833 ³ D ₂	VW	M	ND
204.45	8.783 ³ D ₃	—	2.719 ³ D ₃	VW	S	ND
205.56	8.864 ³ D ₂	—	2.833 ³ D ₂	VW	M	ND
208.60	8.662 ³ F ₂	—	2.719 ³ D ₃	ND	W	ND
210.55	8.864 ³ D ₂	—	2.975 ³ D ₁	VW	M	ND
211.28	9.125 ¹ P ₁	—	3.256 ¹ D ₂	VW	M	ND
212.36	9.094 ¹ D ₂	—	3.256 ¹ D ₂	VW	S	ND
212.67	8.662 ³ F ₂	—	2.833 ³ D ₂	VW	S	ND
213.50	9.063 ³ D ₁	—	3.256 ¹ D ₂	ND	W	ND
213.67	8.521 ³ F ₄	—	2.719 ³ D ₃	W	M	ND
214.97	8.486 ³ F ₃	—	2.719 ³ D ₃	VW	W	ND
218.01	8.662 ³ F ₂	—	2.975 ³ D ₁	VW	S	VW
219.03	8.917 ¹ F ₃	—	3.256 ¹ D ₂	ND	M	ND
219.29	8.486 ³ F ₃	—	2.833 ³ D ₂	W	M	ND
221.10	8.864 ³ D ₂	—	3.256 ¹ D ₂	ND	M	ND
221.88	8.420 ³ P ₁	—	2.833 ³ D ₂	W	M	ND
222.96	8.536 ³ P ₀	—	2.975 ³ D ₁	VW	M	ND
224.33	8.783 ³ D ₃	—	3.256 ¹ D ₂	ND	M	ND
224.77	8.235 ³ P ₂	—	2.719 ³ D ₃	VS	W	ND
227.70	8.420 ³ P ₁	—	2.975 ³ D ₁	VW	W	ND
229.34	8.662 ³ F ₂	—	3.256 ¹ D ₂	ND	VW	ND
229.51	8.235 ³ P ₂	—	2.833 ³ D ₂	W	VW	ND
235.74	8.235 ³ P ₂	—	2.975 ³ D ₁	ND	VW	ND
237.06	8.486 ³ F ₃	—	3.256 ¹ D ₂	ND	VW	ND

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected

Cu 原子の基底状態 ($3d^9 4s \ ^2S_{1/2}$) を基準として模式的に示したものである。Cu の第一イオン化電位は 7.724 eV であり¹²⁾、この位置に一価イオンの基底項 ($3d^{10} \ ^1S_0$) が存在する。

Ar 励起の場合に非常に強度の大きいイオン線 224.8 nm が出現するためには、Cu イオンの励起準位の一つである $4p \ ^3P_2$ 準位への励起が起こることが必要条件である。しかもスペクトル線強度が極めて高いことを説明するためには、 $4p \ ^3P_2$ 準位の状態密度を選択的に増大させる機構を考えなければならない。Cu 原子がスパッタリングにより試料表面から飛び出す際にその大部分は基底状態の原子であると考えられる。Fig. 3 から分かるように、基底状態の原子からイオンの $4p \ ^3P_2$ 準位への励

起が起こるためには、少なくとも $(7.724+8.235) = 15.96$ eV のエネルギーが必要である。式(5')に示すように、この値は Ar イオンの基底項 ($3p \ ^2P_{1/2}$) の内部エネルギーと極めて近い値であることが注目される。



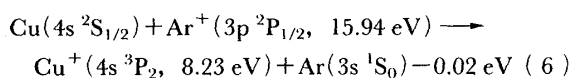
一般に、準安定状態にある原子や基底状態にあるイオンは、粒子の運動エネルギーとは異なり内部エネルギーとして分布のない単一の値をもつため、極めてシャープに値のそろったエネルギー供給源と見なすことができる。このようなガスイオンの準安定粒子の関係した衝突が、

Table 3 Observed Cu II lines assigned to the transitions from the 3d⁹5s to the 3d⁹4p configuration

Wavelength/nm (in vacuum)	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
227.48	13.683 ¹ D ₂	—	8.235 ³ P ₂	ND	W	ND
235.50	13.683 ¹ D ₂	—	8.420 ³ P ₁	ND	M	ND
237.07	13.649 ³ D ₁	—	8.420 ³ P ₁	ND	M	ND
234.49	13.432 ³ D ₂	—	8.235 ³ P ₂	ND	VW	ND
240.33	13.392 ³ D ₃	—	8.235 ³ P ₂	ND	W	ND
242.44	13.649 ³ D ₁	—	8.536 ³ P ₀	ND	M	ND
246.85	13.683 ¹ D ₂	—	8.662 ³ F ₂	ND	W	ND
247.33	13.432 ³ D ₂	—	8.420 ³ P ₁	ND	M	ND
248.58	13.649 ³ D ₁	—	8.662 ³ F ₂	VW	VS	ND
250.63	13.432 ³ D ₂	—	8.486 ³ F ₃	ND	M	ND
252.66	13.392 ³ D ₃	—	8.486 ³ F ₃	ND	W	ND
252.93	13.683 ¹ D ₂	—	8.783 ³ D ₃	ND	S	ND
254.48	13.392 ³ D ₃	—	8.521 ³ F ₄	ND	M	ND
257.18	13.683 ¹ D ₂	—	8.864 ³ D ₂	ND	M	ND
259.05	13.649 ³ D ₁	—	8.864 ³ D ₂	ND	S	ND
259.88	13.432 ³ D ₂	—	8.662 ³ F ₂	VW	S	ND
260.03	13.683 ¹ D ₂	—	8.917 ¹ F ₃	VW	S	ND
262.07	13.392 ³ D ₃	—	8.662 ³ F ₂	ND	VW	ND
266.63	13.432 ³ D ₂	—	8.783 ³ D ₃	ND	W	ND
268.93	13.392 ³ D ₃	—	8.783 ³ D ₃	ND	W	ND
270.10	13.683 ¹ D ₂	—	9.094 ¹ D ₂	VW	VS	ND
270.32	13.649 ³ D ₁	—	9.063 ³ D ₁	VW	VS	ND
271.35	13.432 ³ D ₂	—	8.864 ³ D ₂	ND	S	ND
271.88	13.683 ¹ D ₂	—	9.124 ¹ P ₁	ND	S	ND
273.73	13.392 ³ D ₃	—	8.864 ³ D ₂	ND	W	ND
273.97	13.649 ³ D ₁	—	9.124 ¹ P ₁	ND	VW	ND
274.52	13.432 ³ D ₂	—	8.917 ¹ F ₃	ND	VW	ND
276.97	13.392 ³ D ₃	—	8.917 ¹ F ₃	ND	W	ND
283.74	13.432 ³ D ₂	—	9.063 ³ D ₁	ND	W	ND
287.77	13.432 ³ D ₂	—	9.124 ¹ P ₁	ND	W	ND
288.42	13.392 ³ D ₃	—	9.094 ¹ D ₂	ND	W	ND

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected

Cu イオンのスペクトルパターンを説明するのに好都合である。224.8 nm の上位準位である 4p ³P₂ への励起が Ar イオンとの衝突によるものとすれば、必要とされる励起エネルギー値は Ar⁺→Ar 反応により緩和される内部エネルギーとほとんど同じであり、次式で示すように共鳴的に励起が起こる可能性がある。



224.8 nm の上位準位である 4p ³P₂ は 3d⁹4p 励起電子配置から生じるスペクトル項の中でより低エネルギー側にあり (Fig. 3 参照), しかも Ar⁺→Ar 過程の緩和エネルギーと一番近い励起エネルギーをもつことが分かる。

すなわち, 3d⁹4p 電子配置のその他の準位を励起するためにはより多くのエネルギーを必要とし, Ar イオンがもつ内部エネルギーでは不足が生じて共鳴励起の条件に合致しなくなる。Ar 励起の場合に 224.8 nm の発光線強度が特に高いのは以上のような理由によるものと考えられる。

Ne 励起の場合には, 3d⁹5s 電子配置に属するスペクトル項の状態密度が高められると考えられる。例えば, イオン線 270.3 nm の上位準位は 5s ³D₁ (13.65 eV) であり, 基底状態の銅原子からこの準位への電離・励起が起こるためには, (7.724+13.65)=21.38 eV 以上のエネルギーが必要とされる。この値は, 式(7)で示すように Ne イオンの保持する内部エネルギーに非常に近いことが分かる。

Table 4 Observed Cu II lines assigned to the transitions from the $3d^96s$ to the $3d^94p$ (from the $3d^84s4p$ to the $3d^84s^2$) configuration

Wavelength/nm (in vacuum)	Assignment			Relative intensity [†]	
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar (Ne)	Ar (Ne)-He
153.76	16.706 3F_4	—	8.642 3F_4	ND	VW
154.17	16.563 3D_3	—	8.521 3F_4	ND	VW
155.27	16.627 3G_5	—	8.642 3F_4	ND	VW
155.51	16.841 3G_4	—	8.869 3F_3	ND	VW
155.57	16.612 3D_3	—	8.642 3F_4	ND	VW
159.36	16.563 3D_3	—	8.783 3D_3	ND	VW
159.84	16.820 3D_1	—	9.063 3D_1	ND	VW
160.24	16.832 1D_2	—	9.094 1D_2	ND	VW
160.53	16.592 3P_2	—	8.869 3F_3	ND	VW
160.68	16.580 3D_2	—	8.864 3D_2	ND	VW
162.14	16.563 3D_3	—	8.917 1F_3	ND	W
162.24	16.658 3P_1	—	9.016 3D_2	ND	VW

† W: weak; VW: very weak; ND: not detected

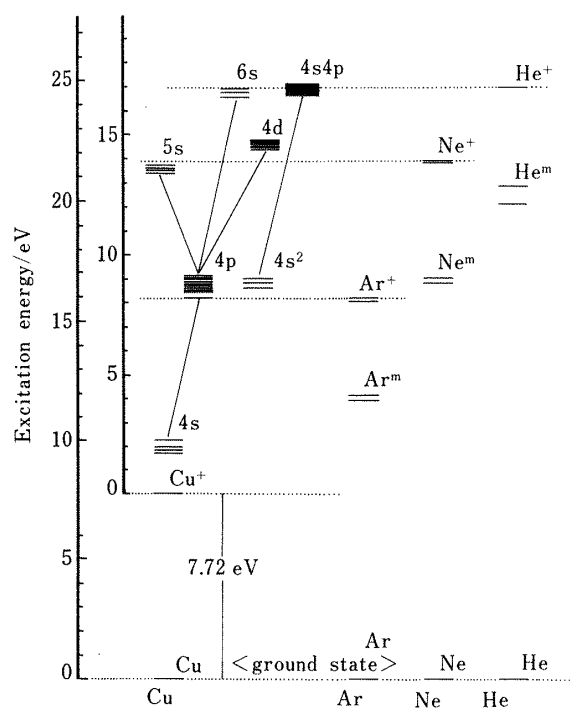
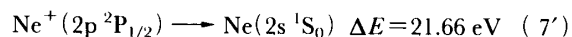
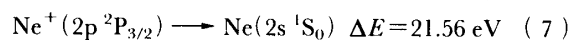
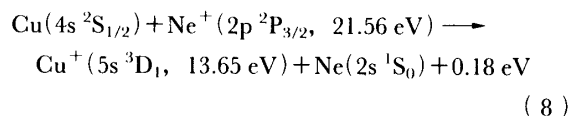


Fig. 3 Schematic energy level diagram of singly-ionized copper, together with the metastable levels of plasma gases



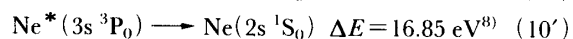
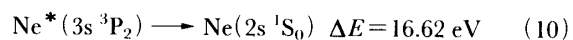
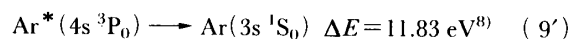
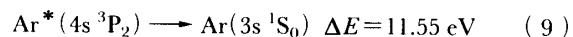
式(8)のような Cu 原子と Ne イオンの電荷移動衝突により, $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Ne}$ 反応の際に放出される内部エネルギー

を用いて $5s^3D_1$ (13.65 eV) 準位の状態密度を高めることができる。



前述した Ar ガス励起の $3d^94p-3d^94s$ 遷移の場合と異なり, $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Ne}$ 過程により緩和されるエネルギー [式(7)]により, $3d^95s$ 励起電子配置に属するすべてのスペクトル項を励起することができる (Fig. 3 参照). 従って, Ne 励起プラズマからは $3d^95s$ の項を上位準位とする多くのスペクトル線が測定できるものと考えられる。

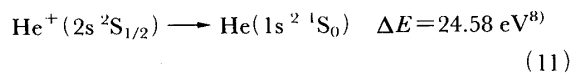
Ar 及び Ne については原子の準安定準位⁶⁾が存在し, 式(3)に示したような衝突過程により Cu 原子を励起することが可能である。



式(9)に示すように, Ar の場合には 11.55 eV あるいは 11.83 eV のエネルギーが供給されるがこの値では Cu イオンの励起準位を得るためにはかなり不足する. 一方, 準安定準位にある Ne 原子の脱励起時には 16.62 eV あるいは 16.85 eV の内部エネルギーが放出される. も

しこの準安定原子が Cu の電離・励起衝突に関係したとすると、Cu の第一イオン化電位との差 $\{16.62(16.85) - 7.724\} = 8.89(9.12)$ eV までの Cu イオンの励起項を得ることができると予想される。この反応においては必ずしもエネルギー的な共鳴は必要としないが、Table 2 から明らかなように、Ne 励起の場合には 203.6 nm ($4p\ ^3D_1$, 9.06 eV) 200.0 nm ($4p\ ^1F_3$, 8.92 eV) など上記のエネルギー値に近い上位準位をもつスペクトル線の相対強度が高く、Ne 原子の準安定準位が電離・励起衝突に関係していると推論することができる。

Ar 又は Ne プラズマに He ガスを混合することにより、純ガスの場合には観察できないスペクトル線が出現する。Table 4 はその波長、帰属、及び相対強度をまとめたものである¹³⁾。これらのスペクトル線は $3d^96s-3d^94p$ あるいは $3d^94s4p-3d^94s^2$ 遷移に帰属され、16.5 eV 程度の励起エネルギーを必要とする。Ne プラズマの場合に高い発光強度を呈する $3d^95s-3d^94p$ 遷移より更に 2.5~3.5 eV 高いエネルギー位置にある準位が関係したものである (Fig. 3 参照)。純 Ar はもとより純 Ne プラズマにおいても、これらの発光線を観測することができないのは、 $3d^96s(3d^94s4p)$ 励起電子配置に上げるのに十分なエネルギーを供給することができないためと考えられる。Fig. 4 は Cu II 159.4 nm ($6s\ ^3D_3$, 16.56 eV) の放電電力 1.0 W 当たりの発光強度と混合した He 分圧の関係を示したものである。それぞれのマトリックスガス (Ar 及び Ne) について、その発光強度は He の圧力変化に対応してほぼ直線的に増加する。この事実は、Cu イオンの $6s\ ^3D_3$ 準位への励起は専ら He 原子 (イオン) によるものであることを示唆している。Cu 原子の基底項を出発点として、 $6s\ ^3D_3$ 項を電離・励起衝突により得るためには、少なくともこの項の励起エネルギーと第一イオン化エネルギーの和 $(16.56 + 7.724) = 24.29$ eV 以上のエネルギーを供与する必要がある。He には Ar や Ne より更に高い内部エネルギーをもつ準安定粒子が存在する。



He イオンが脱励起する際に放出される内部エネルギーにより {式(11)}, Cu イオンの $6s\ ^3D_3$ 項を励起することが可能である。それゆえ、Table 4 に示したような混合ガス系においてのみ観察される Cu イオン線の励起機構は、Cu 原子と He イオンの電荷移動衝突であると推定することができる。

He 混合ガス系の場合には、Table 2~3 に示した純ガ

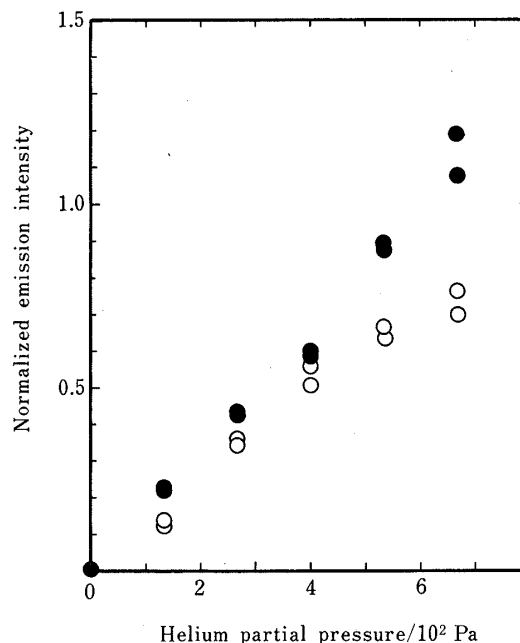


Fig. 4 Relation between the normalized intensities of Cu II 159.4 nm and the He partial pressure (●) Ar-He, Ar 6.7×10^2 Pa/600 V; (○) Ne-He, Ne 6.7×10^2 Pa/900 V

スプラズマにおいて観察される Cu イオン線の発光強度にも顕著な影響を与える。Fig. 5 は Cu II 248.6 nm ($5s\ ^3D_1$, 13.65 eV) の放電電力 1.0 W 当たりの発光強度と He 分圧の関係を示したものである。Ne 励起プラズマにおいて共鳴励起されることが考えられる $3d^95s$ 励起電子配置の項が関与する発光線 (Table 3 参照) は、Fig. 5 (●) のように He ガスを混合することによりその強度は著しく低下する。一方、Ar 励起プラズマの場合には、Ne の場合に比較して強度の絶対値ははるかに小さいものの、この値は He 分圧の上昇に従って増加する傾向にあることが認められる {Fig. 5(▲)}。Ar の場合には He ガスを加えることにより $3d^95s$ レベルへの励起が可能となったと解釈できるのに対して、Ne については逆に He ガスの共存が負の効果およびしていることが分かる。すなわち、Ne 励起プラズマでは He が関係するガス間衝突により Ne イオン密度が変化し共鳴励起の確率が低下することが考えられ、又その変化が顕著であることは共鳴励起機構が励起過程に大きく寄与していることを示唆している。既に論じたように Cu II 224.8 nm は Ar 励起の場合に共鳴的に励起されることが考えられるが、Ar-He 混合ガス系におけるこの線の強度の He 分圧依存性の測定結果においても同様の現象、すなわち発光強度の低下を観察することができる。

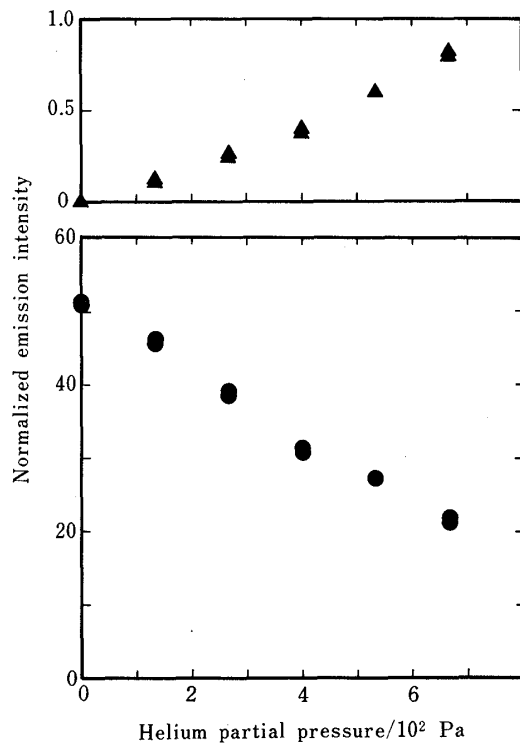


Fig. 5 Plots of the normalized intensities of Cu II 248.6 nm against the He partial pressure (▲) Ar-He, Ar 6.7×10^2 Pa/600 V; (●) Ne-He, Ne 6.7×10^2 Pa/900 V

Cu の発光分光分析においては、分析線として原子の共鳴線 Cu I 324.8 nm あるいは Cu I 327.4 nm のいずれかを使用するのが一般的である。これらの原子線は共鳴線であるがゆえにプラズマ内の試料量が多くなると自己吸収を受けやすくそのため実測される発光強度が影響を受ける場合がある。グロー放電プラズマは比較的自己吸収効果が少ない励起源として知られているが¹⁴⁾、放電電力がかなり高い場合には自己吸収にも留意する必要がある。例として、Ar 励起プラズマにおける Cu I 324.8 nm 及び Cu II 224.8 nm の発光強度の高電力側の変化を Fig. 6 に示す。前者は約 30 W 以上の放電電力においては増加傾向が緩やかになり自己吸収に起因すると思われる強度の飽和現象が認められるのに対して、イオン線はほぼ直線的に増大していることが分かる。このように、グロー放電の場合には発光強度が比較的高いイオン線を自己吸収効果の無視できる分析線として利用することができる。

4・2 銀

Ag は Cu と同じく Ib 族に属する典型金属元素であ

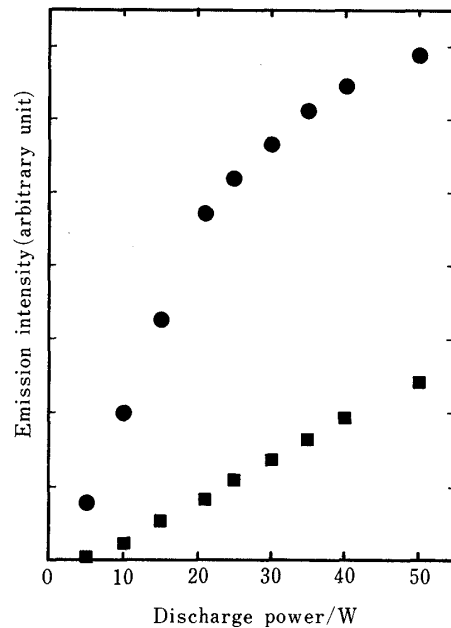


Fig. 6 Variations of the emission intensities of Cu I 324.8 nm (●) and Cu II 224.8 nm (■) as a function of the discharge power up to 50 W

り、その中性原子や一価イオンのエネルギー準位図は Cu のそれと相似形の構成をもっている。プラズマガスとして Ar, Ne, N₂ を使用しそれぞれについて測定を行うと、特に Ag の一価イオン線のスペクトルパターンは非常に異なったものが得られる。Table 5 は実測できる Ag のスペクトル線の波長、帰属、及びその相対強度をまとめて示したものである。N₂ ガス励起のプラズマからは Ag の一価イオン線はほとんど観察することができない。Ar 励起と Ne 励起のプラズマを比較すると、後者のほうが発光強度が全般に高くかつ Ar プラズマにおいては全く認められないようなスペクトル線が発光していることが分かる。このように、Ag イオン線の場合においても、プラズマ中の電離・励起過程がプラズマガスとの相互作用に支配されていると考えられる。

Fig. 7 は Ag イオンの関連する励起準位のエネルギー位置を模式的に示したものである。比較のため、Cu イオンの対応する励起準位の位置も併せて示す。Ag イオンは Cu イオンに比べて対応する励起電子配置 (例えば、Cu の 3d⁹4p に対して Ag の 4d⁹5p) の位置エネルギーは 1~2 eV 高いことが分かる。4d⁹5p 電子配置の各スペクトル項を励起する場合を考えると、式(4)のような Ag 原子と Ar イオン間の電荷移動衝突ではエネルギーが 1.5 eV 以上不足する。又、4d⁹5p 電子配置は Ag イオンの中では最低の位置エネルギーにある励起状

Table 5 Observed emission lines of silver

Wavelength/nm	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
(in vacuum)						
Ag II 193.35	11.268 5p ¹ D ₂	—	4.856 5s ³ D ₃	ND	VW	ND
Ag II 199.43	11.268 5p ¹ D ₂	—	5.051 5s ³ D ₂	ND	M	ND
Ag II 200.13	11.051 5p ¹ F ₃	—	4.856 5s ³ D ₃	ND	M	ND
Ag II 201.66	11.199 5p ³ D ₁	—	5.051 5s ³ D ₂	ND	VW	ND
Ag II 203.46	11.145 5p ¹ P ₁	—	5.051 5s ³ D ₂	ND	VW	ND
Ag II 206.66	11.051 5p ¹ F ₃	—	5.051 5s ³ D ₂	VW	M	ND
Ag II 211.45	10.719 5p ³ D ₃	—	4.856 5s ³ D ₃	VW	S	ND
Ag II 212.11	11.268 5p ¹ D ₂	—	5.423 5s ³ D ₁	VW	M	ND
Ag II 214.63	11.199 5p ³ D ₁	—	5.423 5s ³ D ₁	W	S	ND
Ag II 216.69	11.145 5p ¹ P ₁	—	5.423 5s ³ D ₁	ND	W	ND
Ag II 216.72	10.772 5p ³ F ₂	—	5.051 5s ³ D ₂	ND	VW	ND
Ag II 218.74	10.719 5p ³ D ₃	—	5.051 5s ³ D ₂	ND	W	ND
Ag II 223.03	11.268 5p ¹ D ₂	—	5.709 5s ¹ D ₂	VW	M	ND
Ag II 224.71	10.373 5p ³ F ₄	—	4.856 5s ³ D ₃	VW	S	ND
Ag II 224.94	10.563 5p ³ D ₂	—	5.051 5s ³ D ₂	VW	M	ND
Ag II 228.07	11.145 5p ¹ P ₁	—	5.709 5s ¹ D ₂	W	M	ND
Ag II 231.78	10.772 5p ³ F ₂	—	5.423 5s ³ D ₁	W	W	ND
Ag II 232.10	11.051 5p ¹ F ₃	—	5.709 5s ¹ D ₂	VW	S	ND
Ag II 232.54	10.187 5p ³ F ₃	—	4.856 5s ³ D ₃	ND	W	ND
Ag II 233.21	10.368 5p ³ P ₁	—	5.051 5s ³ D ₂	ND	W	ND
(in air)						
Ag II 235.79	10.679 5p ³ P ₀	—	5.423 5s ³ D ₁	ND	W	ND
Ag II 241.14	10.563 5p ³ D ₂	—	5.423 5s ³ D ₁	VW	M	ND
Ag II 243.78	9.940 5p ³ P ₂	—	4.856 5s ³ D ₃	VW	S	ND
Ag II 244.79	10.772 5p ³ F ₂	—	5.709 5s ¹ D ₂	VW	W	ND
Ag II 247.38	10.719 5p ³ D ₃	—	5.709 5s ¹ D ₂	VW	W	ND
Ag II 271.19	14.943 6s ³ D ₃	—	10.373 5p ³ F ₄	ND	VW	ND
Ag II 318.07	14.084 5s ¹ G ₄	—	10.187 5p ³ F ₃	ND	W	ND
Ag II 326.74	13.733 5s ¹ D ₂	—	9.940 5p ³ P ₂	ND	S	ND
Ag I 328.07	3.778 5p ² P _{3/2}	—	0.000 5s ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Ag I 338.29	3.664 5p ² P _{1/2}	—	0.000 5s ² S _{1/2}	VS	VS	VS
Ag II 347.59	13.506 5s ³ P ₁	—	9.940 5p ³ P ₂	—	W	ND
Ag II 349.54	13.733 5s ¹ D ₂	—	10.187 5p ³ F ₃	—	M	—
Ag II 368.25	13.733 5s ¹ D ₂	—	10.368 5p ³ P ₁	ND	M	—
Ag II 392.01	13.529 5s ¹ S ₀	—	10.368 5p ³ P ₁	ND	VW	—
Ag II 398.52	13.050 5s ³ P ₂	—	9.940 5p ³ P ₂	ND	W	—
Ag I 405.55	6.720 6d ² D _{3/2}	—	3.664 5p ² P _{1/2}	M	VW	—
Ag II 408.59	14.084 5s ¹ G ₄	—	11.051 5p ¹ F ₃	ND	W	ND
Ag II 418.56	13.733 5s ¹ D ₂	—	10.772 5p ³ F ₂	—	M	ND
Ag I 418.66	6.710 7p ² P _{3/2}	—	3.749 5s ² D _{5/2}			
Ag I 421.28	6.720 6d ² D _{3/2}	—	3.778 5p ² P _{3/2}	M	VW	—
Ag II 462.01	13.733 5s ¹ D ₂	—	11.051 5p ¹ F ₃	ND	M	ND
Ag II 462.05	13.050 5s ³ P ₂	—	10.368 5p ³ P ₁			
Ag II 478.85	13.733 5s ¹ D ₂	—	11.145 5p ¹ P ₁	ND	S	ND
Ag II 502.74	13.733 5s ¹ D ₂	—	11.268 5p ¹ D ₂	ND	W	ND
Ag I 520.91	6.043 5d ² D _{3/2}	—	3.664 5p ² P _{1/2}	S	M	VS
Ag I 546.55	6.046 5d ² D _{5/2}	—	3.778 5p ² P _{3/2}	S	M	VS
Ag I 547.15	6.043 5d ² D _{3/2}	—	3.778 5p ² P _{3/2}	W	VW	W

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected; —: not estimated due to overlapping with gas lines

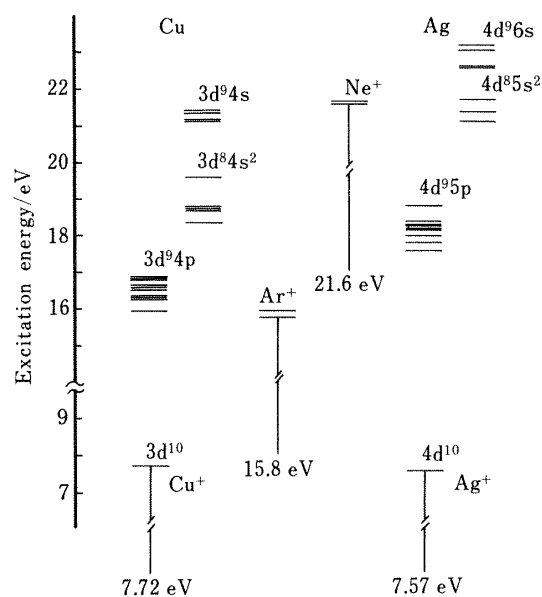
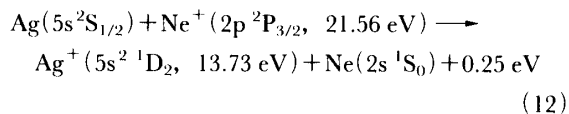


Fig. 7 Comparison of an excitation energy scale between the excited states of Ag⁺ ions and the corresponding excited states of Cu⁺ ions

態である。それゆえ、Ar 励起プラズマでは Ag イオン線はほとんど測定できないことが予想される。実際、Table 5 の実測結果は、4d⁹5p-4d⁹5s 遷移に起因するスペクトル線はいずれもその強度が非常に小さく上記の考え方が基本的に正しいことを示唆している。同様に Ne 励起プラズマの場合においては、共鳴的な励起が起こる Cu イオンの 3d⁹5s 電子配置に対応するものとして Ag イオンの 4d⁹6s 励起電子配置を挙げることができるが、そのエネルギーは 1 eV 以上高いことが分かる (Fig. 7 参照)。Ne イオンのレベルよりエネルギー的に上位となる 4d⁹6s 配置に属するスペクトル項への励起は困難となることが予想され、実際に 4d⁹6s-4d⁹5p 遷移に帰属される発光線は Ne プラズマの場合においても観測されない。Ar 励起プラズマの場合には観察されないが、Ne ガスを使用すると 4d⁹5s² 励起状態を上位準位とする強度の高い Ag イオン線が可視領域に現れる。Ag のイオン化電位と 4d⁹5s² 励起状態の項のエネルギーの総和は Ne イオンの基底状態のもつエネルギー値にかなり近いので、Cu の場合の式 (8) に類似した反応機構を考えることができる。例えば、Ag II 478.8 nm の上位準位は 5s² ¹D₂ (13.73 eV) であり、式 (12) のように Ne⁺ イオンとの電荷交換衝突によりこの準位の励起を説明することができる。



このように Ag の一価イオン線の励起においても、ガスイオンがもつ内部エネルギーとの共鳴が重要であると考えられる。

N₂ プラズマからは Ag のイオン線は全く測定することができない。上記の議論により、Ag の一価イオン線を発光させるためには、少なくとも 18.5 eV 程度のエネルギー供与体がプラズマ中に依存することが必要であり、N₂ グロー放電プラズマ内にはこのような高い内部エネルギーをもつ粒子はほとんどないと推定することができる。

4・3 アルミニウム

Table 6 は Al を試料とした場合に得られるスペクトル線の波長、帰属、及びその相対強度をまとめたものである。Al は N₂ との反応性が高く放電の安定度を低下させるため、N₂ ガスを使用した測定は省略した。

原子吸光分析や発光分析に通常用いられる Al 原子の二重項共鳴線 (Al I 308.2, 309.3 nm 及び Al I 394.4, 396.2 nm) の強度は、Ar 励起に比べて Ne 励起の場合にはかなり低くなるのが分かる。又、Al イオン線のスペクトルもプラズマガスの種類により変化する。Ar ガスプラズマを使用した場合には、実測できる Al イオン線は真空紫外領域にある共鳴線 167.1 nm がほとんど唯一のものであるのに対して、Ne ガスの場合には、この共鳴線よりも高い励起エネルギーを必要とする非共鳴線を観測することができる。

Al の第一イオン化電位 (5.984 eV)⁹⁾ は Cu や Ag のそれと比較するとかなり低い。Al イオンの共鳴線 167.1 nm が発光するためには、第一励起電子配置 (3s3p) のスペクトル項 (3p ¹P₁, 7.42 eV) への励起が必要条件である。原子の基底準位からこの励起項へ上げるためには、イオン化電位と励起エネルギーの和 (5.984 + 7.42) = 13.41 eV のエネルギーを供与することが最低限求められる。この値は Ar⁺ → Ar 過程における緩和エネルギー (15.8 eV) より小さいため、Ar イオンとの衝突によりこの準位への励起が可能である。しかしながら、Cu II 224.8 nm の場合とは異なり、Al → Al⁺ と Ar⁺ → Ar 過程の間にエネルギーの差異があるため共鳴条件は満たしていない。実際に Ar プラズマの場合には Al II 167.1 nm の発光強度はそれほど高いものではない。

Al イオンの 3s4s → 3s3p, 3p² → 3s3p, 及び 3s3d → 3s3p

Table 6 Observed emission lines of aluminium

Wavelength/nm	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
(in vacuum)						
Al II 153.98	15.472 4d ¹ D ₂	—	7.420 3p ¹ P ₁	ND	W	
Al II 162.56	15.047 5s ¹ S ₀	—	7.420 3p ¹ P ₁	ND	M	
Al II 167.09	7.420 3p ¹ P ₁	—	0.000 3s ¹ S ₀	M	VS	
Al II 171.95	11.846 3d ³ D ₁	—	4.636 3p ³ P ₀	VW	M	
Al II 172.13	11.846 3d ³ D _{1,2}	—	4.644 3p ³ P ₁	W	S	
Al II 172.51	11.846 3d ³ D _{1,2,3}	—	4.659 3p ³ P ₂	W	VS	
Al II 176.01	11.687 3p ³ P ₂	—	4.644 3p ³ P ₁	ND	W	
Al II 176.19	11.672 3p ³ P ₁	—	4.636 3p ³ P ₀	ND	W	
Al II 176.39	11.672 3p ³ P ₁	—	4.644 3p ³ P ₁]	VW	M	
Al II 176.40	11.687 3p ³ P ₂	—	4.659 3p ³ P ₂]			
Al II 176.58	11.665 3p ³ P ₀	—	4.644 3p ³ P ₁	ND	W	
Al II 176.78	11.672 3p ³ P ₁	—	4.659 3p ³ P ₂	ND	W	
Al II 185.60	11.316 4s ³ S ₁	—	4.636 3p ³ P ₀	ND	W	
Al II 185.81	11.316 4s ³ S ₁	—	4.644 3p ³ P ₁	VW	M	
Al II 186.25	11.316 4s ³ S ₁	—	4.659 3p ³ P ₂	VW	S	
Al II 199.06	13.649 4d ¹ D ₂	—	7.420 3p ¹ P ₁	ND	M	
(in air)						
Al I 226.91	5.476 6d ² D _{5/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]	W	ND	
Al I 226.92	5.476 6d ² D _{3/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]			
Al I 236.71	5.236 5d ² D _{3/2}	—	0.000 3p ² P _{1/2}	M	VW	
Al I 237.31	5.237 5d ² D _{5/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]	S	VW	
Al I 237.33	5.236 5d ² D _{3/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]			
Al I 237.37	5.221 6s ² S _{1/2}	—	0.000 3p ² P _{1/2}			
Al I 256.80	4.827 4d ² D _{3/2}	—	0.000 3p ² P _{1/2}	M	W	
Al I 257.51	4.827 4d ² D _{3/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]	S	M	
Al I 257.54	4.872 4d ² D _{3/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]			
Al I 265.25	4.673 5s ² S _{1/2}	—	0.000 3p ² P _{1/2}	W	VW	
Al I 266.04	4.673 5s ² S _{1/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}	M	VW	
Al II 280.04	11.846 3d ³ D _{1,2}	—	7.420 3p ¹ P ₁	ND	S	
Al II 281.62	11.821 3d ¹ S ₀	—	7.420 3p ¹ P ₁	ND	S	
Al I 308.21	4.021 3d ² D _{3/2}	—	0.000 3p ² P _{1/2}	VS	M	
Al I 309.27	4.022 3d ² D _{5/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]	VS	M	
Al I 309.28	4.021 3d ² D _{3/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}]			
Al II 318.16	11.316 4s ³ S ₁	—	7.420 3p ¹ P ₁	ND	M	
Al II 358.65	15.302 4f ³ F ₄	—	11.846 3d ³ D ₃	—	VS	
Al II 358.69	15.302 4f ³ F ₃	—	11.846 3d ³ D _{3,2}]	—	VS	
Al II 358.73	15.301 4f ³ F ₂	—	11.846 3d ³ D _{3,2,1}]			
Al I 394.40	3.143 4s ² S _{1/2}	—	0.000 3p ² P _{1/2}	VS	W	
Al I 396.15	3.143 4s ² S _{1/2}	—	0.014 3p ² P _{3/2}	VS	M	

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected; —: not estimated due to overlapping with gas lines

の各電子遷移は、いずれの場合においても上位準位のスペクトル項の励起エネルギーが 11~12 eV 必要である。Table 6 に示したようにこれらの遷移に帰属されるスペクトル線は紫外部に観察されるが、Ar 励起プラズマの場合にはその強度が極めて弱いことが分かる。これは Ar イオンが関与する励起衝突ではエネルギーが不足

で、これらの励起項を得ることが難しいためと考えることができる。

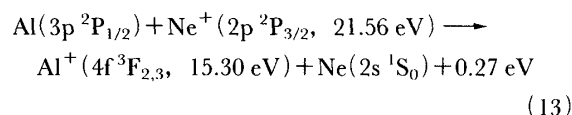
Ne 励起プラズマの場合には、3s4f 励起電子配置を始状態とする発光線の強度が著しく大きいことが注目される。Al II 358.7 nm は 3s4f→3s3d 電子遷移に帰属されるスペクトル線であり、その上位準位は 4f ³F_{2,3} (15.30

Table 7 Ionic emission lines of aluminium observed only with He gas mixtures

Wavelength/nm (in vacuum)	Assignment			Relative intensity [†]	
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar (Ne)	Ar (Ne)-He
182.86	18.096 ³ P ₂	—	11.316 ³ S ₁	ND	W
183.28	18.081 ³ P ₁	—	11.316 ³ S ₁	ND	W
183.48	18.073 ³ P ₀	—	11.316 ³ S ₁	ND	VW
193.01	18.096 ³ P ₂	—	11.673 ³ P ₁	ND	VW
193.24	18.081 ³ P ₁	—	11.665 ³ P ₀	ND	W
193.46	18.096 ³ P ₂	—	11.687 ³ P ₂	ND	VW
193.48	18.081 ³ P ₁	—	11.673 ³ P ₁	ND	VW
193.70	18.073 ³ P ₀	—	11.673 ³ P ₁	ND	W

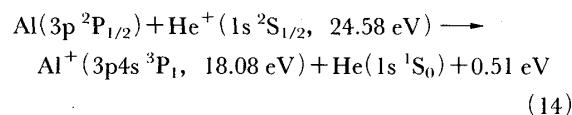
[†] W: weak; VW: very weak; ND: not detected

eV) である。式(13)に示すように、Al 原子の基底状態よりこの励起項へ上げるための位置エネルギーの総和は、Ne⁺→Ne の脱励起時に放出されるエネルギーとほぼ等しい。



この反応過程による共鳴励起により、Al イオンの 4f ³F_{2,3} 準位の状態密度が高められることが予想される。

Cu の場合と同じように、He 混合ガス系プラズマにおいてのみ観察することができる発光線が存在する。Table 7 はその波長、帰属、及び相対強度をまとめたものである。これらのスペクトル線は 4s3p→4s3s(3p²) 遷移に帰属されるもので、その上位準位の励起エネルギーは 18 eV を超えるが、Al の第一イオン化電位は比較的低いので式(11)に示すような He イオンが保持している内部エネルギーによりこれらの準位を得ることが可能である。その励起機構は、式(14)のような基底 He イオンとの間の電離・励起衝突であると考えられる。



Al の原子線の発光強度は Ar ガスを使用したほうが Ne に比較してかなり高い。Table 6 に示したように、Ar では原子の共鳴線 (Al I 308.2 nm など) の発光強度がイオン線に比べてはるかに高いのに対して、Ne 励起の場合には逆にイオン線の中に原子の共鳴線よりも強度の大きいものを見いだすことができる。これは Ne プラズマにおいて Al の電離効率がより高く、その結果として原子の密度が相対的に低くなるためと考えられる。

4・4 スズ

Table 8 は実測されるスズのスペクトル線の波長、帰属、及びその相対強度を示したものである。

Sn の第一イオン化電位は 7.342 eV であり¹⁵⁾、Sn 一価イオンの基底電子配置は 5s²5p である。Sn は第二イオン化電位 (14.63 eV) がかなり低く、そのため、Ne グロー放電プラズマ中で試料原子の電離・励起反応において重要な役割を果たすと考えられる Ne⁺→Ne 過程で放出されるエネルギーでは、Sn→Sn²⁺、すなわち Sn 一価イオンを飛び越えて直接二価イオンまで電離できるほどの値である。

Sn イオンのスペクトル線は、5s5p²→5s²5p、5s²6s→5s²5p 及び 5s²5d→5s²5p の各電子遷移に帰属される共鳴線が、Ar、Ne ガスを使用した場合に観察することができる。特に Sn II 181.1 nm や Sn II 190.0 nm など励起エネルギーが 7 eV 程度のイオン線の強度は高い。Sn の原子線には強度が顕著に大きいものがないので、発光分析用の分析線としてこれらのイオン線の利用が考えられる。

Sn II 181.1 nm の上位準位である 5s5p²D_{5/2} (7.37 eV) への励起は、Ar イオンが関与する電離・励起衝突により説明することが可能である。同様に、5s5p² あるいは 5s²6s 励起電子配置へは Ar⁺→Ar 過程により放出されるエネルギーにより励起することができるが、式(15)に示すように Sn→Sn⁺ 反応と Ar⁺→Ar 反応のエネルギー収支に 1 eV 程度の差異があり、Cu のイオン線 Cu II 224.8 nm の場合のような共鳴励起の条件は満たしていない。

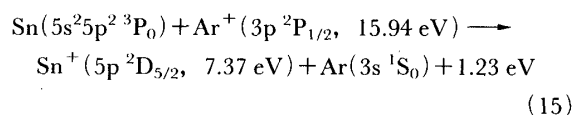


Table 8 Observed emission lines of tin

Wavelength/nm	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
(in vacuum)						
Sn II 140.05	8.853 5d ² D _{3/2}	—	0.000 5p ² P _{1/2}	VW	VW	ND
Sn II 147.50	8.933 5d ² D _{5/2}	—	0.527 5p ² P _{3/2}	W	W	ND
Sn II 148.91	8.853 5d ² D _{3/2}	—	0.527 5p ² P _{3/2}	VW	VW	ND
Sn II 151.80	14.164 6s ⁴ P _{5/2}	—	5.997 5p ⁴ P _{3/2}	ND	W	ND
Sn II 155.49	13.734 6s ⁴ P _{3/2}	—	5.761 5p ⁴ P _{1/2}	ND	W	ND
Sn II 157.44	14.164 6s ⁴ P _{5/2}	—	6.290 5p ⁴ P _{5/2}	ND	M	ND
Sn II 158.75	13.571 6s ⁴ P _{1/2}	—	5.761 5p ⁴ P _{1/2}	ND	W	ND
Sn II 160.23	13.734 6s ⁴ P _{3/2}	—	5.997 5p ⁴ P _{3/2}	ND	VW	ND
Sn II 163.70	13.571 6s ⁴ P _{1/2}	—	5.997 5p ⁴ P _{3/2}	ND	M	ND
Sn II 166.53	13.734 6s ⁴ P _{3/2}	—	6.290 5p ⁴ P _{5/2}	ND	M	ND
Sn II 169.94	7.296 5p ² D _{3/2}	—	0.000 5p ² P _{1/2}	M	M	VW
Sn II 175.79	7.053 6s ² S _{1/2}	—	0.000 5p ² P _{1/2}	M	M	W
Sn II 181.12	7.372 5p ² D _{5/2}	—	0.527 5p ² P _{3/2}	VS	VS	VW
Sn II 183.18	7.296 5p ² D _{3/2}	—	0.527 5p ² P _{3/2}	M	S	VW
Sn II 189.99	7.053 6s ² S _{1/2}	—	0.527 5p ² P _{3/2}	S	S	W
Sn II 206.75	5.997 5p ⁴ P _{3/2}	—	0.000 5p ² P _{1/2}	VW	VW	ND
Sn II 215.22	5.761 5p ⁴ P _{1/2}	—	0.000 5p ² P _{1/2}	VW	S	VW
(in air)						
Sn I 235.48	5.473 5d ³ D ₂	—	0.210 5p ³ P ₁	VW	VW	VW
Sn II 236.82	5.761 5p ⁴ P _{1/2}	—	0.527 5p ² P _{3/2}	ND	W	ND
Sn I 242.17	6.186 5d ¹ F ₃	—	1.068 5p ¹ D ₂	VW	W	VW
Sn I 242.95	5.527 5d ³ D ₃	—	0.425 5p ³ P ₂	W	W	W
Sn II 244.91	12.356 5f ² F _{5/2}	—	7.296 5p ² D _{3/2}	ND	W	ND
Sn I 270.65	4.789 6s ³ P ₂	—	0.210 5p ³ P ₁	M	W	M
Sn I 284.00	4.789 6s ³ P ₂	—	0.425 5p ³ P ₂	M	M	S
Sn I 285.06	5.416 5d ³ F ₂	—	1.068 5p ¹ D ₂	M	W	VW
Sn I 286.33	4.329 6s ³ P ₁	—	0.000 5p ³ P ₀	W	W	W
Sn I 300.91	4.329 6s ³ P ₁	—	0.210 5p ³ P ₁	M	W	W
Sn I 303.41	4.295 6s ³ P ₀	—	0.210 5p ³ P ₁	S	M	S
Sn I 317.50	4.329 6s ³ P ₁	—	0.425 5p ³ P ₂	S	M	S
Sn I 326.23	4.867 6s ¹ P ₁	—	1.068 5p ¹ D ₂	S	M	S
Sn II 328.33	11.071 4f ² F _{5/2}	—	7.296 5p ² D _{3/2}	VW	S	ND
Sn II 335.15	11.071 4f ² F _{5/2}	—	7.372 5p ² D _{5/2}	ND	VS	—
Sn II 335.22	11.070 4f ² F _{7/2}	—	7.372 5p ² D _{5/2}	ND	VS	—
Sn I 380.10	4.329 6s ³ P ₁	—	1.068 5p ¹ D ₂	M	VW	—
Sn I 452.47	4.867 6s ¹ P ₁	—	2.128 5p ¹ S ₀	W	ND	ND
Sn II 533.25	11.188 6d ² D _{3/2}	—	8.864 6p ² P _{1/2}	W	S	ND
Sn II 556.14	11.202 6d ² D _{5/2}	—	8.973 6p ² P _{3/2}	VW	S	ND
Sn II 558.93	11.071 4f ² F _{5/2}	—	8.853 5d ² D _{3/2}	ND	W	ND
Sn II 559.61	11.188 6d ² D _{3/2}	—	8.973 6p ² P _{3/2}	ND	W	ND
Sn II 579.74	11.071 4f ² F _{5/2}	—	8.933 5d ² D _{5/2}	W	S	ND

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected; —: not estimated due to overlapping with gas lines

Ne 励起プラズマを用いた場合のみ得られるスペクトル線として、5s²4f→5s²5d, 5s²6d→5s²6p, 5s5p6s→5s5p²の各電子遷移に基づく非共鳴線が認められる。Neイオンとの衝突におけるエネルギー移動を仮定した場合に、Ne⁺→Ne過程で供与される内部エネルギーでこれ

らの励起準位を得ることは十分に可能であるが、上記のArの場合と同じ理由でその状態密度が共鳴的に高められているとは考えにくい。

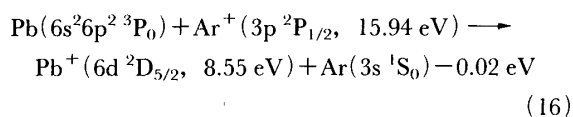
4・5 鉛

Pb は Sn と同じ IVa 族に属する典型元素であり、Sn と相似形の励起電子配置をもちスペクトルパターンも類似したものが得られる。Table 9 は実測される Pb のスペクトル線の波長、帰属、及びその相対強度を Ar, Ne, N₂ についてまとめたものである。

Pb の場合には、原子線 Pb I 405.8 nm あるいは Pb I 283.3 nm が発光分析用のスペクトル線として一般に使用されているが、グロー放電プラズマにおいては、6s6p²→6s²6p, 6s²7s→6s²6p, 6s²6d→6s²6p の各電子遷移に帰属される一価イオン線が Ar 及び Ne ガスを使用した場合に観察される。この結果は、Sn の場合と似ているが Sn の 5s²5d→5s²5p 遷移に帰属される発光線強度が弱いのに対し、Pb の場合には特に Ar 励起のスペクトルで 6s²6d→6s²6p 遷移に属する発光線の強度が著しく高いことが注目される。

Pb の第一イオン化電位は 7.415 eV であり¹⁵⁾、Pb 一価イオンの基底電子配置は 6s²6p である。Sn の場合と同じように Pb の第二イオン化電位 (15.03 eV) もかなり低く、Ne 励起のプラズマでは Ne⁺→Ne 過程で放出されるエネルギーにより一価イオンのほとんどの励起準位を得ることが可能である。

Ar 励起プラズマから発せられる Pb の一価イオン線 Pb II 179.7 nm, Pb II 182.2 nm は非常に高い発光強度を呈する。これらのスペクトル線はいずれも 6s²6d→6s²6p 遷移に帰属され、その上位準位はそれぞれ 6d²D_{3/2} (8.65 eV), 6d²D_{5/2} (8.55 eV) である。これらの準位への励起は Ar イオンとの電離・励起衝突による経路が考えられる。



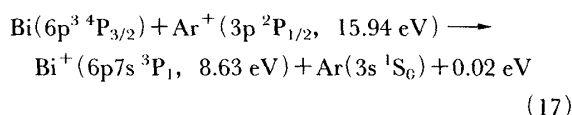
この式から明らかなように、Pb→Pb⁺ 反応と Ar⁺→Ar 反応の間に励起エネルギー差が非常に小さく、共鳴的なエネルギー移動が起こると考えられる。このため、Pb II 182.2 nm のスペクトル強度は著しく大きくなる。一方、6s6p²→6s²6p 及び 6s²7s→6s²6p の遷移経路による共鳴線は、6s²6d 励起電子配置よりも励起エネルギーが 1 eV 以上低く Ar イオンとの電離・励起衝突により励起することは十分可能であるが、励起エネルギー差が生じるため共鳴条件は満たさなくなる。例えば Pb II 172.7 nm は 6s6p²→6s²6p 遷移に帰属されるイオン共鳴線でありその上位準位は 6p⁴P_{1/2} (7.18 eV) である。Ar

励起の場合、この 172.7 nm の強度と上述した共鳴励起が起こっていると思われる 179.7 nm の強度を比較すると、後者のほうがかなり大きいのに対して Ne 励起の場合には両者の発光強度にはあまり差がない (Table 9 参照)。

4・6 ビスマス

Bi の場合に通常分析線として利用されるスペクトル線は 306.8 nm の中性原子の共鳴線である。しかしながら、グロー放電プラズマにおいては真空紫外部に強度の大きいイオン線が存在する。Table 10 は実測される発光線について、Ar, Ne, 及び N₂ の各プラズマガスごとにその相対強度を示したものである。

Bi の第一イオン化電位は 7.287 eV であり¹⁵⁾、Bi イオンの基底電子配置は 6p² である。Ar 励起プラズマの場合には Bi の 6p7s→6p² 電子遷移に帰属されるイオン線の強度は非常に大きい。Bi II 177.7 nm 及び 190.2 nm の上位準位 7s³P₁ (8.63 eV) への励起は、その励起エネルギーの総和が Ar イオンの内部エネルギーとほぼ等しいため、Cu のイオン線 Cu II 224.8 nm の場合と同様に Ar イオンとの間の電離・励起衝突により共鳴的に起こると考えることができる。式(17)に示すように、この反応過程におけるエネルギー収支の差異はわずか 0.02 eV である。



同様にして、Bi II 179.2 nm の上位準位 6p7s³P₀ (8.57 eV) への励起も共鳴的に起こると考えられる。これに対して、Bi II 161.1 nm のように 6p6d→6p² 電子遷移に帰属されるスペクトル線の強度は Ar 励起プラズマでは相対的に小さくなる。この発光線の上位準位 6d³D₂ (9.81 eV) への励起は Ar⁺→Ar 反応時に放出されるエネルギーでは不足することが分かる。

Ne 励起プラズマを用いた場合にのみ観察されるイオン線は、6p5f→6p6d あるいは 6p7p→6p7s 遷移に帰属される非共鳴線である。例えば、Bi II 379.3 nm の上位準位 5f³F₃ (13.07 eV) を得るためにはかなり高い励起エネルギーを必要とするが、Ne イオンとの間の電離・励起衝突によりこのエネルギーを受けることは可能である。ただし、反応過程におけるエネルギー授受で 1 eV 以上の食い違いがあるため共鳴条件は満たしていない。

Table 9 Observed emission lines of lead

Wavelength/nm	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
(in vacuum)						
Pb II 151.23	8.198 6p ⁴ P _{3/2}	—	0.000 6p ² P _{1/2}	M	W	ND
Pb II 167.16	9.163 6p ⁴ P _{5/2}	—	1.746 6p ² P _{3/2}	S	W	ND
Pb II 168.21	7.370 7s ² S _{1/2}	—	0.000 6p ² P _{1/2}	W	W	VW
Pb II 172.68	7.180 6p ⁴ P _{1/2}	—	0.000 6p ² P _{1/2}	S	M	W
Pb II 179.67	8.646 6d ² D _{3/2}	—	1.746 6p ² P _{3/2}	VS	M	ND
Pb II 182.21	8.550 6d ² D _{5/2}	—	1.746 6p ² P _{3/2}	VS	S	VW
Pb I 190.48	6.509 7d ³ D ₁	—	0.000 6p ³ P ₀	W	W	W
Pb II 192.15	8.198 6p ⁴ P _{3/2}	—	1.746 6p ² P _{3/2}	M	VW	ND
Pb I 217.07	5.712 6d ³ D ₁	—	0.000 6p ³ P ₀	VW	ND	W
Pb II 220.43	7.370 7s ² S _{1/2}	—	1.746 6p ² P _{3/2}	S	M	VW
Pb II 224.68	6.839 8d ³ D ₁	—	1.320 6p ³ P ₂	VW	ND	VW
Pb II 225.05	6.829 8d ³ D ₂	—	1.320 6p ³ P ₂	VW	ND	VW
(in air)						
Pb I 239.38	6.498 7d ³ F ₃	—	1.320 6p ³ P ₂	VW	ND	ND
Pb I 257.73	6.130 7s ¹ P ₁	—	1.320 6p ³ P ₂	VW	VW	ND
Pb I 261.37	5.712 6d ³ D ₁	—	0.969 6p ³ P ₁]	M	M	W
Pb I 261.42	5.711 6d ³ D ₂	—	0.969 6p ³ P ₁]			
Pb I 266.32	5.975 7s ³ P ₂	—	1.320 6p ³ P ₂	VW	VW	VW
Pb I 280.20	5.744 6d ³ F ₃	—	1.320 6p ³ P ₂	S	M	M
Pb I 282.26	5.712 6d ³ D ₁	—	1.320 6p ³ P ₂]	W	VW	VW
Pb I 282.32	5.711 6d ³ D ₂	—	1.320 6p ³ P ₂]			
Pb I 283.31	4.375 7s ³ P ₁	—	0.000 6p ³ P ₀	W	VW	W
Pb I 287.33	5.634 6d ³ F ₂	—	1.320 6p ³ P ₂	M	W	VW
Pb II 294.75	12.755 6f ² F _{5/2}	—	8.550 6d ² D _{5/2}	ND	W	ND
Pb II 294.86	12.754 6f ² F _{7/2}	—	8.550 6d ² D _{5/2}	ND	M	ND
Pb II 301.65	12.755 6f ² F _{5/2}	—	8.646 6d ² D _{3/2}	ND	W	ND
Pb I 357.27	6.130 7s ¹ P ₁	—	2.660 6p ¹ D ₂	W	—	—
Pb I 363.96	4.375 7s ³ P ₁	—	0.969 6p ³ P ₁	S	M	M
Pb I 373.99	5.975 7s ³ P ₂	—	2.660 6p ¹ D ₂	W	VW	—
Pb I 405.78	4.375 7s ³ P ₁	—	1.320 6p ³ P ₂	VS	S	S
Pb II 424.24	11.472 5f ² F _{5/2}	—	8.550 6d ² D _{5/2}]	W	S	ND
Pb II 424.51	11.470 5f ² F _{7/2}	—	8.550 6d ² D _{5/2}]			
Pb II 438.69	11.472 5f ² F _{5/2}	—	8.646 6d ² D _{3/2}	W	S	ND

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected; —: not estimated due to overlapping with gas lines

5 結 言

グロー放電プラズマから発せられる試料物質のスペクトル線の種類やその相対強度を解析した結果、次のような結論を得た。

(1) 試料の一価イオンに帰属されるスペクトル線は、使用するプラズマガスの種類に依存し観察できる発光線の種類やその相対強度が大きく変化する。一般的傾向として、N₂ プラズマの場合にはほとんどのイオン線が励起できないのに対して、Ar, Ne の順により多くのイオン線が観察できるようになる。

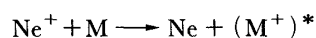
(2) プラズマガスの種類に強く影響を受けて特異的に高い発光強度を示すイオン線が存在する。Ar プラズマの場合には、銅の Cu II 224.8 nm, 鉛の Pb II 179.7 nm, Pb II 182.2 nm, あるいはビスマスの Bi II 190.2 nm, Bi II 177.7 nm などが挙げられる。Ne プラズマにおいては、銅の Cu II 248.6 nm, Cu II 260.0 nm, Cu II 270.1 nm などやアルミニウムの Al II 358.7 nm がその例である。従来法による発光分光分析においてはこれらのイオン線は測定対象として認められていないが、グロー放電を励起源とする場合には十分な強度をもった分析線として使用することができる。

Table 10 Observed emission lines of bismuth

Wavelength/nm	Assignment			Relative intensity [†]		
	Upper/eV	—	Lower/eV	Ar	Ne	N ₂
(in vacuum)						
Bi II 152.06	9.806 6d ³ D ₂	—	1.652 6p ³ P ₁	VW	VW	ND
Bi II 153.32	10.198 6d ³ F ₃	—	2.111 6p ³ P ₂	W	VW	ND
Bi II 153.81	10.172 6d ³ F ₂	—	2.111 6p ³ P ₂	ND	VW	ND
Bi II 156.37	13.406 6d ¹ P ₁	—	5.477 6p ¹ S ₀	ND	VW	ND
Bi II 157.37	9.990 6d ³ D ₁	—	2.111 6p ³ P ₂	ND	W	ND
Bi II 160.16	13.218 7d ³ D ₁	—	5.477 6p ¹ S ₀	ND	VW	ND
Bi II 161.14	9.806 6d ³ D ₂	—	2.111 6p ³ P ₂	M	M	ND
Bi II 174.92	12.564 8s ³ P ₁	—	5.477 6p ¹ S ₀	ND	VW	ND
Bi I 175.21	7.076 6d (3/2)	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	M	W	VW
Bi I 176.77	7.014 6d (1/2)	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	W	VW	VW
Bi II 177.70	8.629 7s ³ P ₁	—	1.652 6p ³ P ₁	VS	M	ND
Bi II 178.74	11.144 7s ¹ P ₁	—	4.207 6p ¹ D ₂	ND	S	ND
Bi II 179.18	8.571 7s ³ P ₀	—	1.652 6p ³ P ₁	VS	S	ND
Bi II 182.37	11.006 7s ³ P ₂	—	4.207 6p ¹ D ₂	VW	M	ND
Bi I 185.27	6.692 8d ² D _{3/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	W	VW	VW
Bi II 190.23	8.629 7s ³ P ₁	—	2.111 6p ³ P ₂	VS	S	VW
Bi I 195.47	6.343 7d ² D _{5/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	M	W	W
Bi I 196.01	6.325 7d ² D _{3/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	W	VW	VW
Bi I 206.23	6.012 7s ⁴ P _{5/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	M	W	W
Bi I 222.89	5.562 7s ⁴ P _{3/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	W	VW	VW
Bi I 223.13	5.556 6d ² D _{5/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	W	W	W
Bi I 227.73	5.444 6d ² D _{3/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	W	VW	VW
(in air)						
Bi I 223.06	5.556 6d ² D _{5/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	W	VW	
Bi I 262.82	6.132 7s ² P _{3/2}	—	1.416 6p ² D _{3/2}	W	VW	
Bi I 278.05	5.873 8s ⁴ P _{1/2}	—	1.416 6p ² D _{3/2}	VW	VW	
Bi I 289.80	5.693 7s ² P _{1/2}	—	1.416 6p ² D _{3/2}	M	VW	
Bi I 293.87	6.132 7s ² P _{3/2}	—	1.914 6p ² D _{5/2}	S	W	
Bi I 298.90	5.562 7s ⁴ P _{3/2}	—	1.416 6p ² D _{3/2}	S	W	
Bi I 299.33	5.556 6s ² D _{5/2}	—	1.416 6p ² D _{3/2}	M	W	
Bi I 302.46	6.012 7s ⁴ P _{5/2}	—	1.914 6p ² D _{5/2}	M	VW	
Bi I 306.77	4.040 7s ⁴ P _{1/2}	—	0.000 6p ⁴ S _{3/2}	VS	VS	
Bi I 339.72	5.562 7s ⁴ P _{3/2}	—	1.914 6p ² D _{5/2}	W	—	
Bi I 351.09	5.444 6d ² D _{3/2}	—	1.914 6p ² D _{5/2}	M	W	
Bi I 359.67	6.132 7s ² P _{3/2}	—	2.686 6p ² P _{1/2}	W	VW	
Bi II 379.26	13.074 5f ³ F ₃	—	9.806 6p ³ D ₂	ND	M	
Bi II 407.92	13.028 5f ³ F ₂	—	9.990 6p ³ D ₁	ND	W	
Bi II 425.94	13.108 5f ³ F ₄	—	10.198 6p ³ F ₃	ND	S	
Bi II 427.19	13.074 5f ³ F ₃	—	10.172 6p ³ F ₂	—	VW	
Bi II 430.17	13.054 5f ³ G ₃	—	10.172 6p ³ F ₂	ND	W	
Bi II 433.98	13.028 5f ³ F ₂	—	10.172 6p ³ F ₂	—	VW	
Bi II 437.94	13.028 5f ³ F ₂	—	10.198 6p ³ F ₃	—	M	
Bi II 470.57	13.083 7d ³ D ₂	—	10.449 7p ³ F ₃	ND	W	
Bi I 472.25	4.040 7s ⁴ P _{1/2}	—	1.416 6p ² D _{3/2}	S	W	
Bi II 473.02	13.626 7p ¹ D ₂	—	11.006 7s ³ P ₂	ND	M	
Bi II 499.34	13.626 7p ¹ D ₂	—	11.144 7s ¹ P ₁	ND	S	
Bi II 512.44	13.425 7p ³ D ₃	—	11.006 7s ³ P ₂	ND	VW	
Bi II 514.45	10.981 7p ¹ P ₁	—	8.571 7s ³ P ₀	ND	VW	
Bi II 520.12	13.527 7p ³ S ₁	—	11.144 7s ¹ P ₁	ND	VW	
Bi II 520.93	11.008 7p ³ D ₂	—	8.629 7s ³ P ₁	ND	W	

† VS: very strong; S: strong; M: medium; W: weak; VW: very weak; ND: not detected; —: not estimated due to overlapping with gas lines

(3) イオン線のスペクトルパターンがプラズマガスの種類により変化する理由として、試料原子の電離・励起過程がプラズマ中に存在する高い内部エネルギーをもつ粒子との間の非弾性衝突により支配されていることが考えられる。その際にエネルギーを供給する粒子として準安定状態にあるガス原子やガスイオンの基底状態などがあるが、スペクトル線の解析結果より Ar イオンや Ne イオンが関与する電荷移動衝突が特に重要であることが分かった。



上述(2)の高い発光強度を示すイオン線の励起機構として、このようなタイプの反応でしかも $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$ ($\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Ne}$) と $\text{M} \rightarrow (\text{M}^+)^*$ の励起エネルギーの値が極めて近い場合に成立する共鳴的な励起機構が考えられる。

文 献

- 1) N. P. Ferreira, H. G. C. Human, L. R. P. Butler: *Spectrochim. Acta*, **35B**, 287 (1980).
- 2) 村山精一, 高橋 務: “固体試料分析のためのプラ

- ズマ発光法”, (1982), (学会出版センター).
- 3) W. Grimm: *Naturwissenschaften*, **54**, 558 (1967).
- 4) W. Grimm: *Spectrochim. Acta*, **23B**, 433 (1968).
- 5) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6**, 167 (1984).
- 6) J. S. チャン, R. M. ボブソン, 市川幸美, 金田輝男: “電離気体の電子・分子過程”, (1982), (東京電気大学出版局).
- 7) A. von Engel: “*Ionized Gases*”, (1965), (Clarendon Press, Oxford).
- 8) C. E. Moore: “*Atomic Energy Levels*”, Vol. 1, NBS Circular 467 (1949).
- 9) O. S. Duffindach, J. G. Black: *Phys. Rev.*, **34**, 35 (1929).
- 10) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 269 (1991).
- 11) A. G. Shenstone: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **235A**, 195 (1936).
- 12) C. E. Moore: “*Atomic Energy Levels*”, Vol. 2, NBS Circular 467 (1952).
- 13) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Anal. Chem.*, **60**, 702 (1988).
- 14) R. Mavrodineanu: *J. Res. Natl. Beru. Stand.*, **89**, 143 (1984).
- 15) C. E. Moore: “*Atomic Energy Levels*”, Vol. 3, NBS Circular 467 (1961).



Excitation mechanisms on emission lines observed with a glow discharge excitation source. Kazuaki WAGATSUMA (Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980)

Emission lines from a Grimm-type glow discharge tube are compiled for copper, silver, aluminium, tin, lead and bismuth. Very intense lines, which are not listed as analytical lines in conventional emission spectrometric analyses, can be observed in a vacuum ultraviolet wavelength region. The emission intensities of the ionic lines principally depend on the kind of the plasma gas employed. Excitation mechanisms of these lines are discussed in the Ar, Ne and N₂ plasmas or in the mixture plasmas with He. The line of excitation can be attributed to a (resonance) charge transfer reaction between analyte atoms and excited species of the plasma gas.

(Received March 9, 1992)

Keyword phrases

glow discharge spectrometry; excitation mechanism; copper; silver; aluminium; tin; lead; bismuth.