報 文 3

銅の中空陰極内におけるスペクトル線の強度分布

山下正文・蓮沼 宏

東京理科大学理工学部物理教室 野田市山崎東亀山2641 (〒 278)

(1974年12月2日受理)

Intensity Distribution of Spectral Line in Cu-Hollow Cathode

Masafumi YAMASHITA and Hiroshi HASUNUMA

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641 Yamazaki-Higashikameyama, Noda 278, Japan

(Received December 2, 1974)

Radial intensity distribution of spectral lines in Cu-hollow-cathode discharge, in Ne, A and Xe, are measured as a function of gas pressure P . At lower pressures the maximum intensities of Cu and rare gas lines are all located at the center of the cathode (1st type). With increasing pressure the maximum position shifts toward the circumference of the cathode (2nd and 3rd types). The pressure at which the position of the maximum intensity makes a transition from the 1st to the 3rd type is about 8 Torr in Ne, 4 Torr in A and 2.7 Torr in Xe. These pressures are inversely proportional to the ratio of the collision cross section of each gas. It is obtained experimentally that the changes in the intensity at the maximum-intensity-position with pressure can be represented by $I=kP+C(k<0)$ for the gas lines and $I'=k'\log(1/P)+C'$ for the Cu lines.

1. 緒 言

中空陰極放電で放射されるスペクトル線は、種々の分析用光源¹⁾などに利用されているが、放電条件によっては、中空陰極内でのスペクトル線強度分布が一様でないこともまた知られている。この報告は、中空陰極放電管に陰極物質として銅を、搬送気体としてネオン・アルゴン、またキセノンを用いた時に、中空陰極内で発光するスペクトル線強度分布の測定と、その強度分布の変化を与える原因についての考察を述べる。

2. 測 定

実験には、Crosswhite²⁾の使用した中空陰極放電管と同じ形で、穴の長さ 45 mm、穴の直径 15 mm の大

きさの片開口端を持つ銅陰極を、陽極に内径 15 mm の丸い銅リングのものを使用した (Fig. 1)。陰極と陽極の間隔を 5 mm とし、放電電流を 100 mA と 50 mA にとった。

Fig. 1. Hollow cathode discharge tube.

Fig. 2. Grotorian diagrams of investigated levels.

Table I. Transitions of the observed spectral lines.

Atom	Transition	
Cu I	3d ¹⁰ 4p	3d ¹⁰ 4d
	3d ⁹ 4s4p	3d ⁹ 4s5s
Cu II	3d ⁹ 4d	3d ⁹ 4f
Ne I	2p ⁶ 3p	2p ⁵ 5d 2p ⁶ 5s
A I	3p ⁵ 4s	3p ⁵ 5p
	3p ⁵ 4p	3p ⁵ 5d 3p ⁵ 6d
A II	3p ⁴ 3d	3p ⁴ 4p
	3p ⁴ 4s	3p ⁴ 4p
	3p ⁴ 4p	3p ⁴ 4d
Xe II	5p ⁴ 5d	5p ⁴ 6p
	5p ⁴ 6s	5p ⁴ 6p
	5p ⁴ 6p	5p ⁴ 6d 5p ⁴ 7s
	5s5p ⁶	5p ⁴ 6p

測定した銅スペクトル線はどの気体内にも観測され、かつ各搬送気体スペクトル線およびアルゴンなどに見られる不純物の微量の窒素による 2nd positive band にも影響されないものを選んだ。ここで報告する各搬送気体スペクトル線は、できるだけ銅スペクトル線の近くのものを選んだ。使用したスペクトル線の遷移およびその電子状態を Fig. 2 と Table I に示す。

放電電流を 100 mA および 50 mA に保った場合、各種搬送気体圧力と実測した放電端子電圧との関係を

Fig. 3 に示す。

搬送気体圧力を変化させた時の陰極内の発光の半径方向のスペクトル線強度分布は、3 種類の形となる。すなわち圧力の低い時、中心に強度最大点が現われるのが **1** 形の放電である。**2** 形の放電は、やや圧力が高くなっていくにつれて強度最大点が、陰極中心よりわずかずれたところにあられる。圧力がさらに高くなると、陰極面に近いところに強度最大点があられる **3** 形の放電となり、陰極中心付近で観測されないこともあった。定性的にこのことは、他の研究者の実験結果と一致している。

Yu. M. Kagan ら^{3,4)} は、搬送気体スペクトル線強度分布について気体の種類にあまり関係なく、約 2 Torr 以上の圧力で **3** 形を示す放電になると報告している。しかし、われわれの実験では気体の種類により異なり、放電電流を 100 mA 一定にした時強度分布が **3** 形となる圧力は、ネオンでは約 8 Torr 以上、アルゴンでは約 3.5 Torr 以上、そしてキセノンでは約 2.7 Torr 以上となった。放電電流を 50 mA 一定にした時の **2** 形および **3** 形を示す放電となる各搬送気体圧力は、100 mA の場合よりも 0.2~0.3 Torr 位低くなる。ただしスペクトル線強度は著しく減少し、測定が困難となったが、定性的には 100 mA の場合と同様であった。

Fig. 3. Measured terminal voltage of the discharge tube vs inert gas pressure, for Ne, A, and Xe at constant currents (100 mA and 50 mA).

Fig. 4. Radial intensity distributions of copper lines as a function of gas pressure at 100 mA.
 a : 4651.125 Å Cu I line ($3d^9 4s 4p-3d^9 4s 5s$) in Ne.
 (1) 0.80, (2) 3.14, (3) 8.45 Torr.
 b : 4651.125 Å in Ar.
 (1) 0.46, (2) 2.22, (3) 3.22 Torr.
 c : 4649.266 Å Cu II line ($3d^9 4d-3d^9 4f$) in Xe.
 (1) 0.53, (2) 1.24, (3) 2.92 Torr.
 d : 4651.125 Å in Xe.
 (1) 0.53, (2) 1.24, (3) 2.92 Torr.

Fig. 5. Radial intensity distributions of gas lines as a function of gas pressure at 100 mA.
 a : 4656.3936 Å Ne I line ($2p^5 3p-2p^5 6s$). (1) 0.80, (2) 3.14, (3) 8.45 Torr.
 b : 5150.077 Å Ne I line ($2p^5 3p-2p^5 6s$). (1) 0.80, (2) 3.14, (3) 8.45 Torr.
 c : 4628.445 Å Ar I line ($3p^4 4s-3p^4 4p$). (1) 0.46, (2) 1.08, (3) 4.31 Torr.
 d : 5145.36 Å Ar II line ($3p^4 4s-3p^4 4p$). (1) 0.46, (2) 1.08, (3) 4.31 Torr.
 e : 4674.56 Å Xe II line ($5p^4 5d-5p^4 6p$). (1) 0.53, (2) 2.04, (3) 3.38 Torr.
 f : 4818.02 Å Xe II line ($5p^4 5d-5p^4 6p$). (1) 0.53, (2) 2.04, (3) 3.38 Torr.

Fig. 6. Radial intensity distributions of Ne and Xe lines as a function of gas pressure at 100 mA.

a : 5203.8962 Å Ne I line ($2p^53p-2p^55d$).

(1) 0.80, (2) 3.14, (3) 8.45 Torr.

b : 4617.50 Å Xe II line ($5p^46p-5p^46d$).

(1) 0.53, (3) 2.04, (3) 3.38 Torr.

陰極内のスペクトル線強度分布を、なお詳細に検討してみる。陰極の銅(純銅棒から加工)スペクトル線強度分布曲線を、Fig. 4 に示す。銅スペクトル線の強度分布を搬送気体の強度分布の形(Figs. 5, 6)と比較してみると、定性的には一致するが、気体の場合よりも幾分低い圧力(0.2~0.4 Torr)で1形から3形へと移行する。また3形を示す放電の時には、銅スペクトル線の強度が搬送気体の強度に比し一般に弱く、アルゴン内ではほとんど観測されなかった。ネオンおよびキセノン内ではかなり良く観測され、Cu II の $\lambda=4649.266$ Å (励起電圧 $V=16.86$ volts) と $\lambda=5183.364$ Å ($V=16.84$ volts) の線(2本とも遷移は $3d^94d-3d^94f$)が観測され、その陰極内強度分布もまた Cu I のスペクトル線強度分布とはほぼ同様の結果を得た(Fig. 4)。

搬送気体スペクトル線の強度分布について詳細に考える。Fig. 5 の Ne についてみると、放電条件が等しい時に同じ電子配置 [$2p^5(^2P_{1/2})6s : 4S_2$, $V=21.04$ volts] から遷移する $\lambda=4656.3936$ Å と $\lambda=5150.077$ Å の場合、強度分布の形は実験誤差の範囲で全く同じ形となる。一方それと同じ放電条件の時に、異なる電子配置から遷移するスペクトル線の強度分布の形(Fig. 6)もそれほど大きな変化はみられない。また A についてみると、A I と A II のようにエネルギー的にかかなり異なる状態(Fig. 1)間で遷移するスペクトル線でありながら、A I の $\lambda=4628.445$ Å ($V=14.502$ volts) と A II の $\lambda=5145.36$ Å ($V=19.54$ volts) の強度分布の形もそれほど変わらないことが見られる。Xe についても、波長および強度は異なっているが Ne の場合と同様の結果が得られる。

3. 結果の考察

これらのスペクトル線強度分布の実験結果と、各種搬送気体の性質などを考慮し、その分布の変化を与える原因について考察する。

低圧気体放電には一般に正常放電域、すなわち放電電流が変化しても放電端子電圧の変化しない放電領域と、異常放電域、すなわち放電電流の変化とともに放電端子電圧も変化する領域とがある。Little と von Engel⁵⁾ は2枚の平行平面陰極の間を中空陰極相当として用いた研究で、 j : 電流密度、 d : 陰極暗部の長さ、または a : 陰極の間隔、 P : 搬送気体圧力とすると、He と N_2 の場合正常放電域では、

$$\frac{j}{P^2} \propto \frac{1}{(Pd)^{5/2}}, \text{ または } \frac{j}{P^2} \propto \frac{1}{(aP)^{5/2}} \quad (1)$$

なる関係があることを報告している。われわれの Ne, A, Xe に実験条件および実験データを(1)式に代入し、そのうち A の場合を図示すると、Fig. 7 となる。また Ne および Xe の場合も A と同様な直線関係が得られ、これからわれわれの測定したスペクトル線の強度分布の測定は、正常放電域であることがわかる。

すでに述べたように、各搬送気体毎で3形を示す放電は気体の種類と圧力にも依存し、Ne, A, Xe の順で圧力値は低くなる。中空陰極放電の場合、陰極面の近くには陰極降下電圧のかかる暗部ができ、また陰極中央部の電位は一樣で電場は小さい。この結果を適用させると、圧力が低い時陰極中央部分に存在する原子は、その時の放電条件において陰極降下電圧に相当する電子エネルギーで高い原子準位に励起される。それから一定の割合で、ごく短い平均生存時間で下の準位に落ち、したがって励起された場所の近くで発光する。しかし圧力が高くなるにつれて陰極降下の幅が狭くなり、スペクトル線

Fig. 7. j/P^2 vs $1/(Pd)^{5/2}$ curve in A.

Table II. Collision cross sections of gas atoms with electrons and the ionization potentials of Cu and gas atoms.

	Ω : Collision cross section	its ratio		Potential (eV)	Term Value (cm ⁻¹)
Ne	0.53×10^{-15} (cm ²)	1	Cu I	7.724	62317.2
			Cu II	20.29	163665.6
A	1.06×10^{-15}	2	Ne I	21.559	173931.7
			Ne II	41.07	331350
Xe	1.85×10^{-15}	3.5	A I	15.755	12710.9
			A II	27.62	222820 ± 300
$\Omega = \pi(r_g + r_e)^2$ from American Institute of Physics Handbook			Xe I	12.127	97834.4
			Xe II	21.2	171068.4

の強度最大となる位置は、陰極(Cu)面の方に移動する。そして3形の放電を示す時陰極中央部では電場がほとんどないので、励起、したがって発光は弱まる。

気体イオンは他のイオンや電子と衝突を繰り返し、最後の衝突の平均自由路間の電場、すなわち正常陰極降下電圧で与えられるエネルギーで、陰極面から電子および銅原子をたたきだす。陰極降下電圧は、放電電流値、陰極物質および搬送気体の種類、気体の圧力、気体中に混入している微少の不純物気体に関する。そして各種気体内での陰極降下電圧は100~200 voltsで文献によっても異なるが、これは不純物などによって影響されると思われる。今一桁の数字で考えれば問題とする気体では、陰極降下電圧をほぼ等しいとすることができる。電子と搬送気体との衝突回数は、衝突断面積(Ω)に比例する(Table II)。陰極降下は電子の平均自由路、すなわち衝突断面積に逆比例するとすれば、Table IIの値を基に3形の放電を示す気体圧力を求めてみる。Neの圧力を8 TorrとしAおよびXeの圧力を求めると、Aの圧力は4 Torr、そしてXeの圧力は2.3 Torrとなり、ほぼわれわれの実験結果と一致する。このことは、搬送気体の陰極光スペクトルの励起の主体が気体原子と陰極面から放出された電子との衝突である、と考えれば説明される。また3形の強度分布がCuの場合、搬送気体の場合より低圧力でおこることは、陰極から出た大きなCu粒子と搬送気体との衝突距離が電子より短く原子間衝突による励起も寄与することを、考えねばならない。

各搬送気体および銅のスペクトル線強度は全く同じ条件で撮影した写真乾板を、マイクロフォトメーターを使い測定した。測定された強度最大値を圧力の関数として図示すると、Fig. 8となる。各気体毎にスペクトル線の絶

対強度は異なっているが、気体圧力を P (Torr)、得られるスペクトル線の強度を I とすると、

$$I = kP + C, \quad (k < 0), \quad (2)$$

の関係が得られる。このことは、搬送気体の濃度が陰極

Fig. 8. Maximum intensities of Cu- and gas-lines as a function of gas pressure at 100 mA.

a : 5153.235 Å Cu I line ($3d^{10}4p-3d^{10}4d$; solid lines) and 5183.364 Å Cu II line ($3d^94d-3d^94f$; dashed lines).

b : 5151.9610 Å Ne I line ($2p^63p-2p^65d$), 5151.395 Å A I line ($3p^44p-3p^46d$) and 5125.70 Å Xe II line ($5p^45d-5p^46p$).

内で一様であることにほかならない。グラフから傾き k は, Ne で 0.6~0.8, A で 7~10, Xe で 2~3.5 を得た。また他の多くの測定した搬送気体スペクトル線の強度と圧力の関係も, (2) 式と同様の結果を得る。次に銅スペクトル線についてみると, 搬送気体の場合のような簡単な曲線とはならない。これを実験式としてあらわすと, たとえば次式

$$I' = k' \log\left(\frac{1}{P}\right) + C', \quad (3)$$

または, 低圧部と高圧部とを2本の直線で連らねるような形となる。この部分は実験誤差も大きいので明白ではないが, 少なくとも強度の圧力依存性は, Cu と搬送気体の場合とで著しく異なることを考慮に入れなければならない。今 (3) 式を実験式とすれば, グラフから傾き k' は Ne 内で 19~24, A 内で 7~12, Xe 内で 23~29 である。気体の場合と同様に, 測定した他の Cu スペクトル線も同じ結果を得た。

Table II に各搬送気体および銅のイオン化電圧の値を示す。Xe を満たした放電で Cu II スペクトル線を容易に数多く得たことは, 励起過程が銅と搬送気体に大きく依存し, お互いのイオン化電圧差が小さい時に, 気体イオンと銅との衝突によってイオン化される確率が大きい, と推測される。しかし, A を満たした放電で Cu II スペクトル線は得られにくかった。この A の特殊性は, 多くの研究⁶⁾ から微量の N_2 の存在により励起アルゴンイオンから N_2 へのエネルギー移動を生ずるためであるという報告があり, われわれの実験結果もこのような事実を裏付けている。

4. 結 言

以上の実験結果を要約すると, 次のようになる。

1) Cu を用いた中空陰極放電管に, Ne, A, Xe を

満たして放電させた時に観測される Cu スペクトル線強度は, 搬送気体圧力の低い場合と高い場合とで著しい違いが生ずる。

2) 中空陰極放電で得られるスペクトル線強度分布は, イオン化電圧よりも高い準位まで励起されても上位状態のエネルギー値にほとんど関係なく, 同じような割合で得られる。

3) アルゴンでは, A イオンから N_2 へのエネルギー移動を生じ, 不純物である N_2 の濃度がほんのわずかであっても, それによるスペクトル線強度の不規則性が認められる。

4) 中空陰極放電における陰極内の電場はほとんど一様であるといわれており, 多方面にわたる定性, 定量分析などに利用されている。しかし, 高い搬送気体圧力の場合にはこの条件が乱されており, 陰極内のどこで発光したスペクトル線を測定するかによってもかなりの違いが生ずる。

したがって中空陰極放電管を使用する定量分析においては搬送気体の圧力を低くし, できるだけ陰極中心部分で発光するスペクトル線を使うことが, 精確な測定結果をもたらすことになる。

文 献

- 1) W.G. Jones and A. Walsh: Spectrochim. Acta **16**, 249 (1960).
- 2) H.M. Crosswhite, G.H. Dieke and C.S. Legagneur: J. Opt. Soc. Am. **45**, 270 (1955).
- 3) V.P. Gofmeister and Yu.M. Kagan: Opt. Spectrosc. **25**, 185 (1968).
- 4) V.P. Gofmeister and Yu.M. Kagan: Opt. Spectrosc. **26**, 379 (1969).
- 5) P.F. Little and A. von Engel: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A. **224**, 209 (1954).
- 6) 山下 巖: 分光研究 **21**, 180 (1972) など。