

4f 開殻重元素イオンの微細構造間磁気双極子遷移の 観測と同定

レーザー新世代研究センター 中村信行研究室 村田隼一

1 序論

1.1 背景

電子を多く剥ぎ取られ正に帯電したイオンを多価イオンと呼ぶ。多価イオンは高温プラズマ中に多く存在し、放射遷移等によって観測される発光線からはプラズマの電子密度や温度などの重要な情報を得ることができる。国際熱核融合実験炉 ITER では、プラズマの受け皿となるダイバーター部分にタングステンが採用される見込みであり、タングステン多価イオンの発光線は ITER のプラズマ診断に有用である。特に可視域発光線はファイバーやレンズ、ミラーなどを用いた測定を行うことが可能であるためプラズマ診断を行う上で大きな利点となる。しかし、NIST Atomic Spectra Database[1] では 20 価程度の中価数のタングステン多価イオンの発光線の観測データが不足しており、その中でも 4f 開殻構造となる 13 価から 27 価までの範囲では原子構造が未知のものも多くある。多価イオンの可視域発光線は多くの場合微細構造間遷移によって観測され、正確な原子構造計算と実験による検証が求められる。また近年の理論研究では、微細構造定数の変動検知に重元素多価イオンの可視域発光線が有用である [2] とされ、多価イオンを用いた原子時計の構築が提案されている。これまでに様々な計算が行われてきたが、候補となるイオンはしばしば 4f 開殻構造を持つ [3]。

微細構造定数の変動検知はレーザー分光によって行われるため、レーザーの波長を決定するためにも候補となるイオンの原子構造を明らかにする必要がある。これまでに 4f 開殻構造について遷移の同定を行った例として、Ag 様および Cd 様イオンがある [4][5]。等電子系列の発光線を Ho, Er, Tm の 3 元素で観測し、計算の結果と系統的な比較を行うことで遷移の同定を行った。例として図 1 に Ag 様 ($[\text{Kr}]4d^{10}4f$) イオンの発光線を示す。図 1 では観測された Ag 様イオンの発光線が原子番号の増大に従って短波長側へシフトする様子が分かり、発光線の波長と縦棒で示された計算の結果と系統的に一致している。このように複数の元素で同一の遷移による発光線を観測し、系統的な比較を行うことで遷移の同定を行った。

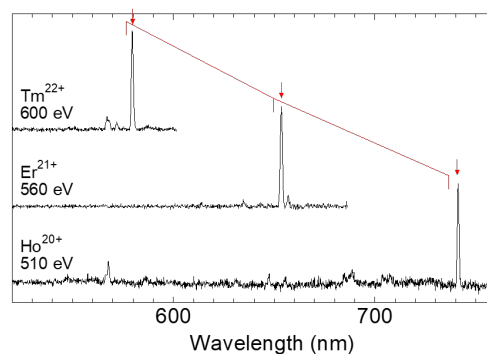


図 1. Ag 様等電子系列 Ho, Er, Tm の 3 元素で Ag 様 ($[\text{Kr}]4d^{10}4f$) イオンの発光線を観測し、価数の同定を行ったものに矢印を付けてある。また計算の結果は縦棒でプロットし、同一の遷移を線で結んだ。

2 目的

プラズマ診断や原子時計への応用が期待される 4f 開殻重元素イオンの微細構造準位について調べるため、等電子系列の発光線を観測することを目的として W ($Z = 74$) および Yb ($Z = 70$) 多価イオンの可視域発光線を観測した。これまでに遷移の同定を行った Cd 様イオンに加え、さらに複雑な構造をもつ In 様および Sn 様イオンの発光線の観測および同定を目的とし、実験で得られた発光線の波長と計算によって得られた波長を比較、議論する。

3 実験

実験には小型電子ビームイオントラップ (Compact-EBIT: CoBIT) を用いた。電子ビーム電流は 10mA とし、電子エネルギーを 400eV から 900eV 程度まで変化させ、発光線の電子エネルギー依存を確認することで価数の同定を行った。図 2 に装置の配置を示す。可視分光器は Jobin-Yvon 製 HR320 を用いた。回折格子は溝本数 300 本/mm と 1200 本/mm を分解能に応じて使い分けた。また CCD は Andor 製 iDus 416 を用いており、使用時には暗電流を下げるため内蔵のペルチェ素子で -70°C に冷却した。Yb はショットと呼ばれる粒状の純金属を蒸着セルで 280°C に加熱してイオントラップへ導入し、W では蒸気圧の高い $\text{W}(\text{CO})_6$ を用いた。

4 結果

4.1 Cd 様イオン

Cd 様 ($[\text{Kr}]4d^{10}4f^2$)Yb イオンの結果を図 3 に示す。相対論的多体摂動論計算 (RMBPT)[6] との比較から、観測された 3 本の発光線は短波長側から順に $^3\text{H}_4 - ^3\text{H}_5$ 遷移および $^3\text{H}_5 - ^3\text{H}_6$ 遷移と、 $^3\text{F}_2 - ^3\text{F}_3$ 遷移であると同定した。また過去に観測し

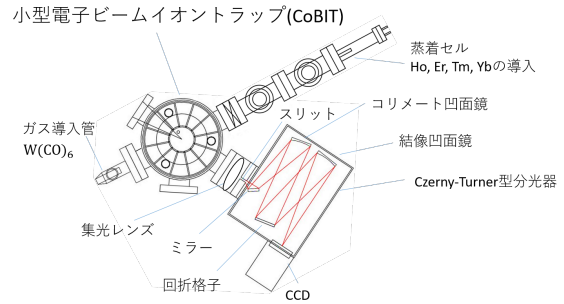


図 2. 実験装置概略図 CoBIT に設けられた観測ポートからイオンの発光を分光器を通して CCD で検出する。分光器の対向には標準ランプの光を取り入れる窓が設けられている。

た Cd 様 Er, Tm の発光線と比較を行い、発光線の原子番号依存も確認できた。結果を図 4 に示す。Cd 様イオンについては過去のデータの蓄積から、遷移の同定を容易に行うことが出来たと言える。

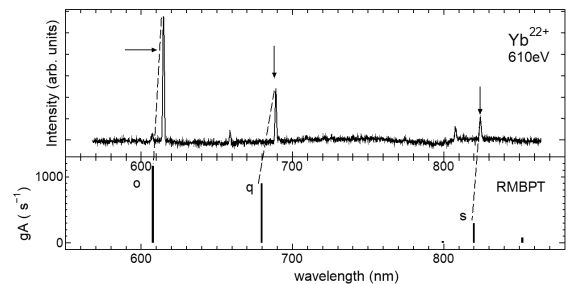


図 3. Cd 様 Yb イオンの発光線 上:実験により観測した Cd 様 Yb の発光線 図右上には測定時の電子エネルギーを示し、そのとき生成される最大の価数を示した。下:相対論的多体摂動論計算 (RMBPT) の結果 横軸は波長、縦軸は遷移確率 $gA[\text{s}^{-1}]$ を示した。付帯する文字はそれぞれ o: $^3\text{H}_4 - ^3\text{H}_5$ q: $^3\text{H}_5 - ^3\text{H}_6$ s: $^3\text{F}_2 - ^3\text{F}_3$ に対応する。

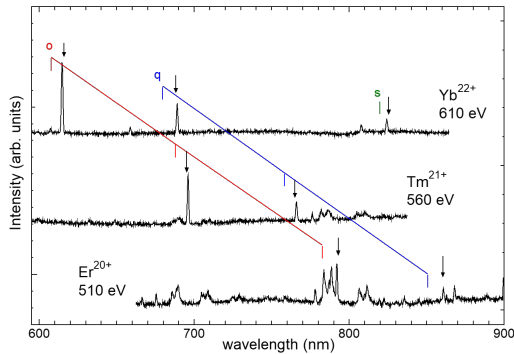


図 4. Cd 様イオンの等電子系列 Yb で観測した Cd 様イオンの発光線を過去に Er ($Z = 68$, 20 価), Tm ($Z = 69$, 21 価) で観測された $o: {}^3H_4 - {}^3H_5$ $q: {}^3H_5 - {}^3H_6$ 遷移と比較した。図 1 と同様に価数同定を行った発光線に矢印でマークを付け、RMBPT 計算から得られた波長を縦棒で示した。図示した発光線は元素毎に強度を補正した。

4.2 In 様イオン

In 様 ($[Kr]4d^{10}4f^3$)W イオンの発光線は上海 Perm-EBIT でも観測されており [7]、Li らは RMBPT 計算の結果と実験により得られた波長を比較することで遷移の同定を行った。図 5 において、Li らが同定した遷移は赤矢印で示された 1,2 の遷移と、黒矢印で示された 0 の遷移である。本研究では 700nm から 900nm の範囲において、報告例のないタングステン多価イオンの発光線を観測した。また既に 1,2 の遷移による発光線が観測された 300nm から 600nm 程度の波長域でも測定を行い、発光線を観測した。得られた In 様 W の発光線の中で比較的大きな強度を持つ発光線に注目し、CI + all order 計算 (以下、CI 計算と表記する)[8] によって得られた波長および gA 値と比較した結果を結果を図 6 に示す。

CoBIT で生成されるプラズマはコロナモデルで扱うことのできる低密度 ($10^{10}[\text{cm}^{-3}]$ 程度) なものであることから、基底状態付近で起こる 1,2,3 の遷移は大きな強度を持って観測されることが考えられる。実験でも 1 の遷移と考えられる発光線は、観測された他の発光線と比較して大き

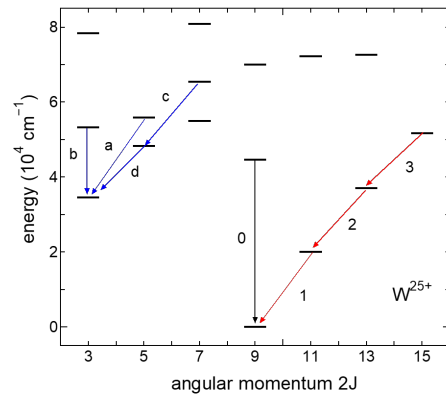


図 5. CI 計算によって得られた In 様 W のエネルギー準位 CI 計算では $4f^3$ 基底配置の微細構造準位が 80000cm^{-1} 程度まで考慮されている。 $J = 3/2$ の中で最も低いエネルギーを持つ準位は基底状態 $J = 9/2$ への遷移が $\Delta J = 3$ となるため、準安定状態となることが考えられる。基底状態付近の遷移を赤矢印で示し、準安定状態付近の遷移を青矢印で示した。

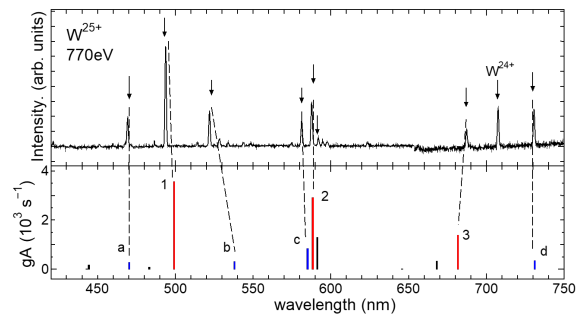


図 6. In 様 W 多価イオンの発光線 上:実験で観測された In 様 W の発光線 下: CI 計算によって得られた波長と gA 値 図下の 1,2,3 および a,b,c,d の遷移に対応する準位は図 5 で確認できる。計算の結果は基底状態付近で起こる遷移を赤棒、準安定状態付近で起こる遷移を青棒で示し、黒棒はその他の遷移によるものである。実験の結果は 2 度の測定によって得られた発光線を同時に図示しており、650nm 以降は異なる測定によって得られた発光線となっている。

な強度を持って現れている。また 2,3 の遷移についても実験と計算の波長は良い一致を示した。

次に、図 5 中に青矢印で示した準安定状態付近で起こる遷移について議論する。 $J = 3/2$ の中で最もエネルギーが低くなる準位からは基底状態である $J = 9/2$ の準位への遷移は強い禁となり、準安定状態となることが考えられる。準安定状態が基底状態に匹敵するほど大きなポピュレーション

を持てば、観測される発光線は大きな強度を持って観測される可能性がある。準安定状態付近で起こる a,b,c,d の遷移は図 6 下に青棒で示した。計算で得られた a,b,c,d 遷移の gA 値は基底状態付近で起こる遷移の gA 値と比較して小さいが、観測された中で比較的大きな強度を持つ発光線は b の遷移を除けば波長が良く一致しているため、準安定状態付近で起こる遷移によるものであると考えた。特に、波長が非常に近い 600nm 付近に現れると予想される 2 および c の遷移は、計算では 2 の遷移の gA 値と比較して c の遷移の gA 値は 1/3 程度となっているが、実際に観測された 2 および c と波長が良く一致する発光線は同程度の強度を持っており、準安定状態が大きなポピュレーションを有していることに起因する可能性がある。また b の遷移については、計算結果では 540nm 付近に他の候補がないため最も近い波長を持った発光線が対応するものであると考え同定したが、a,c,d と比較して実験と計算の波長の差が大きいため、等電子系列を調べる必要がある。

続いて、原子番号 70 番の Yb で観測された In 様イオンの発光線を CI 計算の結果と比較する。図 7 下に赤棒で示した基底状

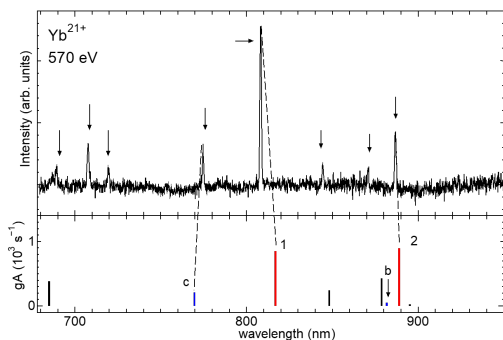


図 7. In 様 Yb 多価イオンの発光線 回折格子 300 本/mm で観測された In 様 Yb の発光線

態付近で起こる 1,2 の遷移は Yb においても観測され、W における議論と同様に得

られた波長との比較から遷移の同定を行った。また W で観測された準安定状態付近で起こる c の遷移によると思われる発光線も観測され、W と同様に比較的大きな強度を持つことが分かった。しかし、b の遷移については非常に近い波長を持った他の候補 (黒棒) があるため、遷移の同定には至らなかった。

4.3 Sn 様イオン

4f 軌道に価電子を 4 つ持つ Sn 様 ($[Kr]4d^{10}4f^4$) イオンのエネルギー準位を図 8 に示す。また実験によって得られた発光線を図 9 に示す。計算は Flexible Atomic Code(FAC)[9] を用いた。また FAC で得られた $4f^4$ 基底配置のエネルギー準位は 40eV 程度までとなっている。

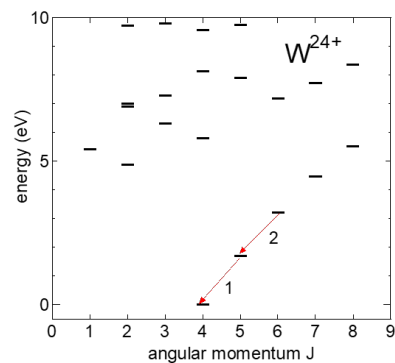


図 8. Sn 様 W のエネルギー準位 10eV までの範囲で図示したが、計算は 40eV 程度まで含まれている。

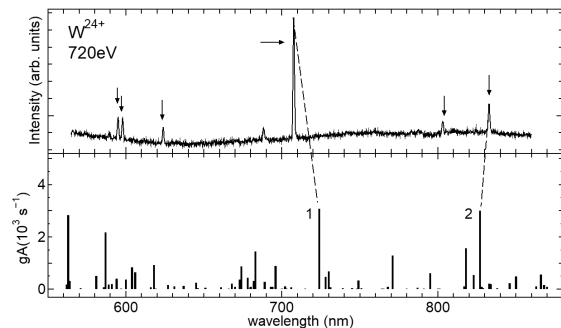


図 9. Sn 様 W 多価イオンの発光線 回折格子溝本数 300 本/mm で得られた結果を図上に示し、図下に FAC で得られた計算の結果を示した。FAC で得られた遷移は上準位を 40eV まで含む。

今までの $4f^n$ 電子配置における遷移の同定と同様にして、Sn 様イオンについても基底状態付近で起こる遷移については大きな強度を持った発光線が観測されることが考えられる。そのため最も大きな強度を持って現れた Sn 様 W の発光線は、1 の遷移であると同定した。また 2 の遷移によって観測されたと考えられる 830nm 付近に現れた発光線も、実験と計算の結果は良い一致を示していると共に、600nm 付近に現れた発光線よりも比較的大きな強度を持っている。本研究では Sn 様等電子系列における 1,2 の遷移による発光線は W のみで観測したが、遷移の同定を確かにするため今後は W と原子番号の近い元素で実験を行う必要がある。観測することは叶わなかったが、CoBIT での実験に都合の良い蒸気圧の高い化合物が存在するため、Sn 様等電子系列を観測する候補として Os および Hf がある。1,2 の遷移によって得られる発光線の波長を FAC を用いて計算を行った結果を図 10 に示す。この結果から Hf および Os で分光測定を行うことで、Sn 様イオンの基底状態付近で起こる遷移による発光線が本研究で用いた実験装置で観測可能となる範囲 (300nm から 900nm 程度) に現れることが期待できる。

5 結論

小型電子ビームイオントラップを用いて Yb および W 多価イオンの可視域発光線を観測し、Cd 様、In 様、Sn 様イオンについて注目し理論計算との比較を行うことで遷移の同定を行った。

Cd 様イオン (基底配置: $[\text{Kr}]4d^{10}4f^2$) では Yb 22 価の 600nm から 830nm の範囲で観測された 3 本の発光線が ${}^3H_4 - {}^3H_5$ 遷移、 ${}^3H_5 - {}^3H_6$ 遷移および ${}^3F_2 - {}^3F_3$ 遷移によるものであると同定した。これら 3 つの遷移は過去に Cd 様イオンである Er

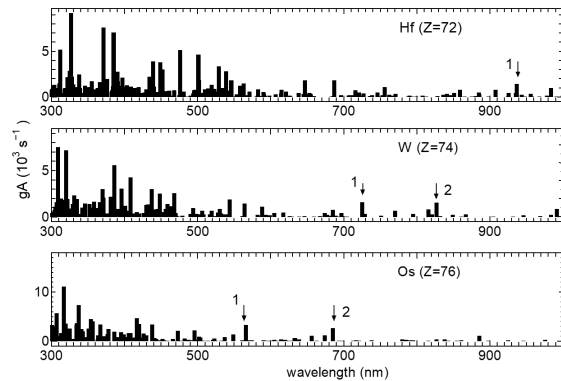


図 10. Sn 様イオンの等電子系列 $4f^4$ 基底配置の M1 遷移を FAC で計算し、得られた結果を横軸波長、縦軸 gA 値で示した。(微細構造準位を 40eV 程度まで含む) また基底状態付近で起こる 1,2 の遷移を図中に矢印で示した。原子番号の増大に従って 1,2 で示された遷移が短波長側へシフトしていく様子が分かる。

20 価、Tm 21 価でも観測されており、これらと比較することで発光線の原子番号依存についても確認することが出来た。また得られた発光線の波長は、RMBPT による計算の結果と系統的に一致した。

In 様イオン (基底配置: $[\text{Kr}]4d^{10}4f^3$) については、W で観測できた発光線の中で比較的大きな強度のものに注目し遷移の同定を行った。CI 計算によって得られた波長との一致から、450nm から 750nm の範囲で観測された 7 本の発光線は、基底状態付近で起こる遷移と準安定状態付近で起こる遷移によるものであると同定した。また Yb でも 2 本の基底状態付近で起こる遷移による発光線と、準安定状態付近で起こる 1 本の発光線を観測した。

Sn 様イオン (基底配置: $[\text{Kr}]4d^{10}4f^4$) については W で大きな強度を持つ発光線が観測され、FAC 計算および CI 計算で得られた結果との比較から、基底状態付近で起こる遷移によるものであると同定した。今後は W と原子番号の近い元素で発光線の探索を行う必要があると考察した。

参考文献

- [1] http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines_hold.pl?el=W
- [2] J. C. Berengut et. al. Phys. Rev. Lett. 105 120801 (2010)
- [3] M. S. Safronova, et. al., Phys. Rev. Lett. 113,030801 (2014)
- [4] 中島貴之ら 2017年修士論文
- [5] S. Murata, T. Nakajima, et. al., Phys Rev. A. 96, 062506 (2017)
- [6] U. I. Safronova, et. al., Phys. Rev. A. 95, 042510 (2017)
- [7] W. Li et al. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 49 105002 (2016)
- [8] M. S. Safronova, et. al., Phys. Rev. A. 80, 012516 (2009)
- [9] M. F. Gu, Can. J. Phys. 86, 675-89 (2008)