多価金属イオンの可視分光測定

中村信行研究室 木山源一

1 序論

1.1 多価イオン

多価イオンとは、2 価以上の正または負イオンのことであり、本論文では中性原子からいくつかの電子を取り去った正のイオンのことを指す [1]。

1.2 微細構造定数 α

微細構造定数 α とはドイツの物理学者アルノルト・ヨハネス・ゾンマーフェルトによって導入された電子と電磁場の相互作用の大きさを表す無次元の定数で、基礎物理定数の1つある。

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \tag{1}$$

ここで e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 \hbar はディラック定数、 ϵ は光速度である。微細構造定数は、原子の発光線の微細構造分裂を説明する際に導入されたという歴史的背景に由来して名付けられた。

1.3 微細構造定数の変化

物理学では、基礎物理定数が変化しないという仮定の下、理論が成り立っている。しかし、近年の理論研究では基礎物理定数が空間または時間で変化するという可能性が示唆されている [2]。近年、その理論検証が盛んに行われており、特に微細構造定数 α の変化を観測することによる検証が注目されている。その観測のため、ホルミウム 14 価イオンなど多価イオンの可視域発光線を利用することで高精度原子時計を開発することが提案されている [3]。

1.4 超微細構造

超微細構造とは、原子または分子を構成する原子 核が核スピンを持つとき、核スピンにより分裂した エネルギー準位の構造である。電波天文学では水素 の基底状態における超微細準位間の遷移である 21 cm 線が非常によく知られている。セシウムの基底 状態超微細準位間の遷移は原子時計として利用され、この遷移周波数によって秒が定義される [4]。

1.5 先行研究

本研究に関する先行研究を挙げる。中島貴之 修 士論文 (2016)[5] では、4f 重元素多価イオンの微 細構造準位の構造を理解することを目的として、原 子時計の利用候補であり、α変動検知に注目され ているホルミウム 14 価イオンの可視域発光線測定 を行った。遷移の同定こそ行えていないものの、非 常に多くの発光線の帰属イオン同定に成功した[5]。 また、Yan-mei Yu と B. K. Sahoo は、原子時計の 利用に有用なホウ素様多価イオンとガリウム様多価 イオンの様々な候補を挙げ、可能性を議論した。そ の中でニオブ 10 価イオンについて言及し、発光線 が可視領域に存在することを理論計算により示した [6]。一方で最近、理化学研究所・木村直樹研究員ら によってヨウ素多価イオンについて行われた高分解 能レーザー分光にて、5s 価電子によって強調され た多電子重元素多価イオンにしては比較的大きな超 微細構造が観測された [7]。ニオブ多価イオンもヨ ウ素多価イオンと同じく、非常に大きな核磁気モー メントを有していることから、原子時計の利用に有 用な発光線が同程度の大きさの超微細構造を形成し ていると考えられる。

1.6 研究目的

本研究の目的は原子時計の利用に有用なニオブ多価イオンの発光線を高分解能観測し、その超微細構造を詳細に確認することである。しかし、ニオブの蒸気圧は非常に低く、既存の方法では実験装置内に試料を導入することが難しい。そこで、本研究では電子ビームイオントラップ (Electron Beam Ion Trap: EBIT) へのニオブ導入のため、新しく電子衝撃加熱蒸着源は電子ビームを試料に照射することにより、試料を加熱・蒸発させることができる。棒状の金属であれば蒸気圧の低い金属であっても原理的に導入を行うことができる。ニオブ多価イオンの分光測定を行う前に、タングステンを用いて電子衝撃加熱蒸着源による導入方法を試験した。

2 実験

2.1 実験装置

図1に装置と測定系の全体図を示す。図中 Compact EBIT(CoBIT)で生成した多価イオンからの発光を、可視分光器で観測する。CoBIT 中央のトラップ領域からの発光は平凸レンズ A,B により、可視分光器の入射スリットに収束される。

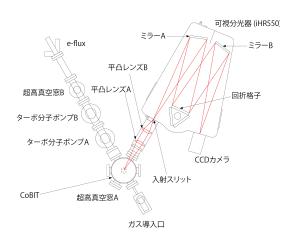


図1 CoBIT と測定系

2.1.1 電子ビームイオントラップ (Electron Beam Ion Trap: EBIT)

(a) 原理

電子ビームイオントラップ (Electron Beam Ion Trap: EBIT) は、1970 年頃にロシア原子核研究所の Donets らによって開発された電子ビームイオン源 (Electron Beam Ion Source: EBIS) を基本設計として、1980 年代後半にアメリカのローレンスリバモア国立研究所において開発された多価イオン源である [8]。日本国内では、電気通信大学でTokyo-EBIT(1995 年~) と Compact EBIT(2007年~) が開発されている。

(b)Compact EBIT: CoBIT

先述の通り、電気通信大学は 2 つの EBIT を所有しているが、本研究では Compact EBIT(以下、CoBIT) を採用した。図 2 に CoBIT の詳細な断面図を示す。

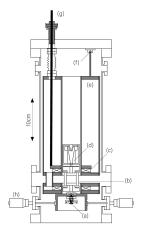


図 2 CoBIT の断面図

(a) 電子銃、(b) トラップ領域、(c) コイル、(d) 電子コレクター、(e) 液体窒素容器、(f) 吊り下げ機 構、(g) 電流導入端子 (コイル)、(h) 直線導入

CoBIT は鉄多価イオンを生成し、そのスペクトルを調べるために開発された装置である [9]。また、CoBIT は他の EBIT と比較して多価イオンのトラップを行う領域を極力低磁場 ($\sim 0.3~\mathrm{T}$) で運転を行うことが可能で、ゼーマン分裂を抑制した超

微細構造分光が可能である [7]。この低磁場 EBIT の分光環境は理化学研究所・木村直樹研究員によって "Quasi Zeeman-free condition" と名付けられた [7]。

(c) 可視分光器 (iHR550)

本研究で使用した可視分光器は HORIBA 製で、分光器内部には回折格子が三角柱の側面に 3 つ (150 gr/mm, 1200 gr/mm, 2400 gr/mm) 備えつけられている。制御用 PC で任意の回折格子、slit 幅、中心波長を設定できる。入射スリットから可視分光器に入ってきた光はミラー A で反射後に回折格子で分散される。そしてミラー B で再び反射され、CCD カメラへと入射された後に信号へ変換される。なお検出器に Andor 社製 iDus416 を使用した。

(d) 電子衝擊加熱蒸着源

図3に本研究で新しく採用した電子衝撃加熱蒸 着源 (蒸着源: e-flux) を示す。また、図 4 に蒸着源 動作時のヒートシンク内部の模式図を示す。正に印 加された試料を電流が流れているフィラメントに近 づけることにより、電子がフィラメントから飛び出 し、試料へ加速される。これによりエミッション電 流を得ることができる。図3の直線導入は、試料位 置の調整に使用する。大量の電子を浴びた試料は急 激に熱せられ、蒸気圧の低い元素であっても強制的 に蒸発させることが可能である。蒸気の一部は電子 衝撃によりイオン化され、イオン電流が生じる。試 料から生じる蒸気量はイオン電流に比例するため、 イオン電流を図3中のフラックスセンサーで検知す ることで蒸気量をモニタすることができる。蒸着源 上部のヒートシンクへ外部の水冷ホースから冷却水 をチラーで送り込むことができ、ヒートシンクが試 料の熱を奪うことによって、試料の突沸及び急な蒸 発を防ぐことができる。試料が蒸気になる前に融解 により固体から液体に変化することを防ぐため、得 られる最大のエミッション電流は試料液体時の粘性 に依る。そのため、ニオブではエミッション電流が 40 mA までしか得ることができず、一方でタング ステンでは 300 mA 以上まで得ることができる。

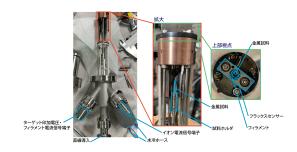


図3 電子衝撃加熱蒸着源 (e-flux) 本体

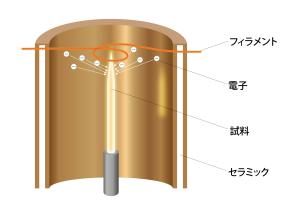


図 4 蒸着源動作イメージ (ヒートシンク内部の断面図)

2.2 実験方法

2.2.1 概要

蒸着源 e-flux で目的とする元素を CoBIT に導入 し、逐次電離により目的とする元素の多価イオンを 生成する。目的とする多価イオンを生成するための エネルギーは NIST データベース [10] 上のイオン 化エネルギーを参考にしている。

2.2.2 波長較正

本研究では可視分光器の較正時に超高真空窓 A から発光線の波長がよく知られた標準光源の光を入光した (図 1 を参照)。図 5 に、回折格子 150 gr/mm、slit 幅 $25~\mu$ m、中心波長 550~nm としたときのネオンランプのスペクトルの例を示す。なお、横軸 Pixel は画素位置を表す。データ取得時の露光時間は $0.1~\eta$ である。

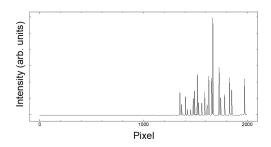


図5 ネオンランプスペクトル

取得した標準光源スペクトルの各発光線を正規分布 (2) 式でフィッティングして、発光線の中心のピクセル値を求める。a、b、c、d はフィッティングパラメータで、x はピクセル値である。フィッティングにより得られた較正線の中心のピクセル値と波長の関係を、3次多項式でフィッティングすることでピクセル値と波長の関係式を較正関数として求めた。各発光線の波長は NIST データベース [10] を参照した。

$$f(x) = a \exp(-4 \ln 2 \frac{(x-b)^2}{c^2}) + d$$
 (2)

表 1、2 に波長較正のために採用した標準光源の種類と発光線を示す。低分散測定では、150 gr/mm、高分散測定では、2400 gr/mm の回折格子を使用した。

表 1 低分散測定波長較正時に採用した標準光源 と発光線

ピクセル値	中心波長 (nm)[10]	標準光源
309.063	404.6565	Hg
554.148	447.1480	Не
670.007	467.1225	Xe
1187.88	557.0289	Kr
1314.84	579.0670	Hg
1361.25	587.0915	Kr
1518.67	614.3063	Ne
1826.39	667.8151	Не
1972.97	692.9467	Ne
1992.88	696.5431	Ar

表 2 高分散測定波長較正時に採用した標準光源 と発光線

ピクセル値	中心波長 (nm)[10]	標準光源
343.90	412.1978	Не
602.31	414.4930	Не
770.11	415.9762	Ar
833.382	416.5354	Ar
1034.46	418.3063	Ar
1221.73	419.9500	Ar
1248.73	420.1858	Ar

3 結果と考察

3.1 タングステンを用いた導入試験

蒸着源 e-flux を用いた純粋タングステン試料からの導入と、ガス導入によるタングステンヘキサカルボニルの導入を行い、得られたスペクトルを図 6 に示す。図中の Ee は電子ビームエネルギーである。なお、図 6 には先行研究 [11],[12] を参考にして、タングステン多価イオンの発光線と思われる箇所に矢印を挿入した。測定条件は回折格子 150 gr/mm、中心波長 525 nm、silt 幅 200 μ m、露光時間 30 分である。

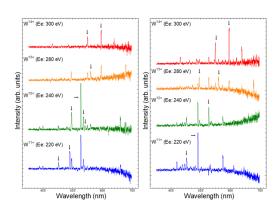


図 6 本研究で得られたタングステン多価イオン のスペクトル (左が蒸着源による導入、右がガス 導入法によるもの)

図6の左右のスペクトルを比較すると同じ電子 ビームエネルギーであるにも関わらず、違いが見ら

れる。ガス導入法によって得られたスペクトルはタングステン由来の発光線以外にも不純物による発光線も多く見られる。一方で、蒸着源による導入では不純物による発光線はあまり見られない。

3.2 ニオブ多価イオン可視分光結果

3.2.1 低分散測定結果

表3にニオブ多価イオンの可視域発光線に関する 情報を示す。

図 7 に本研究により得られたニオブ多価イオンの発光線スペクトルを示す。測定条件は回折格子 150 gr/mm、中心波長 550 nm、silt 幅 200 μ m、露光時間 10 分である。図中の矢印は目的とする発光線で、時計候補であるニオブ 10 価イオンだと 418 nm付近に、11 価イオンだと 528 nm 付近に発光線が表れており、表 3 の値とほぼ一致していることがわかる。

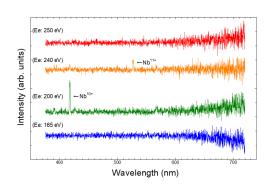


図7 ニオブ多価イオンのスペクトル

他の価数のニオブ多価イオンの観測も試みたが、 相当する発光線は観測されなかった。

3.2.2 高分散測定結果

図 8 にニオブ 10 価イオンのエネルギー準位を示す。図 8 より、図 7 に示したニオブ 10 価イオンの発光線は 6 本の超微細構造成分から構成されていることがわかる。

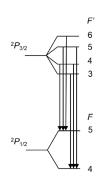


図 8 ニオブ 10 価イオンの発光遷移のエネルギー 準位 (超微細構造準位)[6]

次に、理論計算によるニオブ 10 価イオンスペクトルを示す。このスペクトルは図 8 で挙げた 6 本の超微細構造成分から構成されており、その和を青線で示した。別の元素の発光線の高分解能測定により線幅を測定したところ 0.067 nm あったため、その値により畳み込んだものを表している。図 8 より、発光線の総和は中央が窪んでいることがわかる。

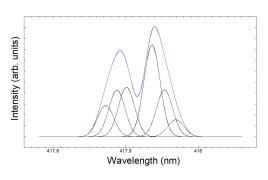


図 9 理論計算によるニオブ 10 価イオンスペクトル

ここで、本研究でニオブ 10 価イオンの発光線について高分解能測定を行った結果を図 10 に示す。

価数	生成エネルギー (eV)[10]	観測される遷移	波長 (nm)
9	159	$3d^{10}4s^24p^2\ ^3P_0$ - 3P_1	710
10	180	$3d^{10}4s^24p\ ^2P_{1/2}$ - $^2P_{3/2}$	418
11	200	$3d^{10}4s4p\ ^3P_1$ - 3P_2	528
12	246	-	
13	269	$3d^94s$ 3D_1 - 3D_2	545
14	483	$3d^9\ ^2D_{5/2}$ - $^2D_{3/2}$	428

表 3 ニオブ多価イオンの可視域発光線

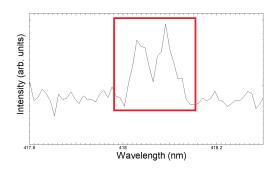


図 10 ニオブ 10 価イオンの高分解能スペクトル

図 9 と同様に、図中赤枠で示した発光線の中央が窪んでいることがわかる。さらに、図 9 の 2 つのピークの間隔は約 $0.048~\rm nm$ で、一方で図 $10~\rm kc$ ついては約 $0.055~\rm mm$ であり、ほぼ一致した上、形状が非常に似通っている。以上から、本研究では図 $10~\rm cc$ 0 の赤枠の発光線をニオブ $10~\rm cc$ 1 個イオンの超微細構造だと断定した。

4 結論

本研究では、蒸着源を用いたニオブの導入とその多価イオン生成に成功し、ニオブ多価イオンの時計候補遷移3本のうち、1本を観測することに成功した。さらに、その発光線の高分解能分光により、ニオブ多価イオンの超微細構造を初めて直接観測することに成功した。本研究は、多価イオン原子時計開発に重要な知見を与えるものである。

参考文献

[1] 市川行和、大谷俊介 「原子分子物理学ハンド ブック」(朝倉書店、2012)

- [2] J.-P. Uzan, Rev. Mod. Phys. 75, 403 (2003)
- [3] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and Hidetoshi Katori. Phys. Rev. A 91, 022119 (2015)
- [4] 著: Dmitry Budker, Derek F. Kimball, David P. DeMille 訳: 清水康弘 「原子物理学」(共立出版、2019)
- [5] 中島貴之 修士論文 (2016) 電気通信大学
- [6] Yan-mei Yu and B. K. Sahoo, Erratum Phys. Rev. A 99, 022513 (2019)
- [7] Kimura, N., Priti, Kono, Y. et al. Commun Phys 6, 8 (2023)
- [8] R.E. Marrs et al., Phys. Rev. Lett. 60, 1715 (1988)
- [9] 菊池浩行 修士論文 (2007) 電気通信大学
- [10] NIST Standard Reference Database (https://www.nist.gov/pml/atomic-spectradatabase)
- [11] 三田百恵 修士論文 (2017) 電気通信大学
- [12] 小林優介 修士論文 (2014) 電気通信大学