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、c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(tectra 社 e-flux)を採用する。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。



(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。



(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 (~ 0.3 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



図1 CoBIT と測定系

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) 電子衝撃加熱蒸着源

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 µm、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 秒である。



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。

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

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	He
670.007	467.1225	Xe
1187.88	557.0289	\mathbf{Kr}
1314.84	579.0670	$_{\mathrm{Hg}}$
1361.25	587.0915	\mathbf{Kr}
1518.67	614.3063	Ne
1826.39	667.8151	He
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	He
602.31	414.4930	He
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 μm、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 µm、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 nm で、一方で図10に ついては約0.055 nm 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の赤枠の発光線をニオブ10価イオンの超微細構 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