

重元素多価イオンの極端紫外域スペクトルの観測

中村信行研究室 氏名:岸良子文

平成 28 年 3 月 10 日

1. 背景、及び目的

多価イオンは大きな正電荷の周りに少数の電子が束縛されている状態であり、電子の感ずる電場、磁場は通常の中性原子の最外殻電子の感ずるそれらに比べて桁違いに大きい。多価イオンは、天体プラズマや核融合実験炉などのプラズマ中に存在する。プラズマの発光は、プラズマ中で起こる電子衝突、イオン衝突等によって生じる多様な原子過程の結果として生じたものであり、分光測定はプラズマ中での原子過程や、多価イオンそのものの原子構造の解明に有用である。

重元素多価イオンは価数の変化とともに電子と原子の相互作用、電子同士の相互作用が変化するため、発光特性もそれに伴って変化する。重元素が不純物として核融合炉内の高温プラズマ中に混入すると多価イオン化され、X線などエネルギーの高い放射により光を放出することでプラズマを冷却する。したがってプラズマを高温に保つためにはプラズマ中でどのような多価イオンが不純物として生成されているかを診断し、それらの流入を管理、制限する必要がある。そのような診断のためにも不純物元素の発光データが求められる。

一方で重元素多価イオンの複雑で強度の強い発光を光源として応用したものがレーザープラズマ光源である。生体観察のための次世代顕微鏡では波長 2-4nm の「水の窓」と呼ばれる帯域で発光強度が強い光源が求められている。レーザープラズマ光源はターゲットにレーザーを照射し、ターゲット表面にスポットプラズマを形成し、プラズマ中の多価イオンの発光を利用するものである。レーザープラズマの光源の効率を向上させるためには、多価イオンの発光波長および発光強度の価数依存性が「水の窓」領域での発光強度を最大化するプラズマの諸条件に直結するため、ターゲット元素多価イオンの遷移波長や遷移確率などの価数依存性といった分光データが求められる。

このような高温プラズマ中での発光は極端紫外領域で観測される。この領域の光は物質との相互作用が

強く、大気圧程度の気体では光はすべて吸収される。そのような極端紫外域の光の性質を軟 X 線顕微鏡に用いており、水と生体構成物質である核酸やたんぱく質との線吸収係数の違いを利用している。

我々はプラズマ中での原子過程や多価イオンの原子構造の解明に向けて、分光測定を行い、発光スペクトルの解析を行っている。実験の対象として核融合実験炉やレーザープラズマ光源として分光データが望まれている Mo, Bi, Zr を選んだ。Mo を例にすると 24 価の $3p^6 \ ^1S_0 - 3p^5 3d \ ^1P_1$ 遷移はこれまでいくつかの研究機関で観測されているが、波長の実測値にばらつきがある[1-5]。これはプラズマが価数分布を持ち、それら価数の遷移が重なりあうことで、発光線が密集するため遷移の区別が困難であるためである。Bi は「水の窓」光源の候補として注目されている。特に 3.2nm 付近の $4p-4d$ 遷移がミラーの反射効率と相性の良いため、候補となっている[6]。Zr も同様に 2-4nm の「水の窓」領域でいくつも強度の高いピークを持つことから光源の有力な候補とされている。これら重元素多価イオンの極端紫外域で求められている低価数分布の分光データ取得のため、Mo, Bi, Zr 多価イオンについて分光測定を行った。

2 実験

本実験は下図 2-1 の実験系のもと多価イオンの分光測定を行った。電子ビームイオントラップ (Electron-Beam Ion Trap :EBIT)により生成された多価イオンの軟 X 線領域の発光を、平面結像型凹面回折格子と背面照射型 CCD を用いた分光器によって観測した。

測定したスペクトルについては Flexible atomic code(FAC)と呼ばれるコード[7]による理論計算を用いて価数と遷移の同定を試みた。Bi 試料は蒸着セルを用いて加熱した蒸気を、Zr、Mo は常温で蒸気圧の高い有機化合物であるモリブデンヘキサカルボニル $Mo(CO)_6$ とテトラ-*t*-ブトキシジジルコニウム $Zr(t-OC_4H_9)_4$ の蒸気を

EBIT内に導入し、各元素の多価イオンを生成した。発光スペクトルの電子ビームエネルギー依存性を調べ、イオン化エネルギーと発光線強度の変化をもとに価数の決定及び発光遷移の同定を試みた。

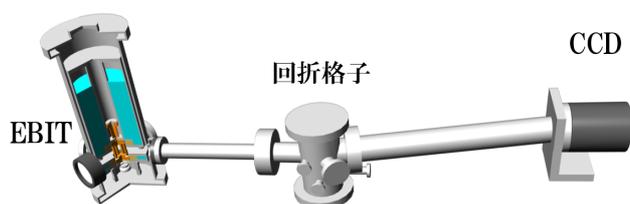


図 2-1 多価イオンの分光測定における実験系

3 結果

3.1.1 極端紫外域での高価数 Mo の分光測定

Mo 多価イオンのプラズマ分光実験において多くのラインが密集し、遷移の同定が困難であった波長域 7-10nm 付近について EBIT で観測したスペクトルを図 3-1(a)に示す。EBIT の電子ビームエネルギーは単色性が高く、電子ビームエネルギーを調整することで狭い価数分布で多価イオンを生成し、そのスペクトルを観測することが出来る。図中 E_e は各スペクトルを得た際の電子ビームエネルギーの値、 q_{max} は電子ビームエネルギーで生成される多価イオンの最大価数を表している。その下はその価数の基底状態での最外殻電子配置を示している。表 3-1 に示したイオン化エネルギーに基づいて、100-200eV 程度の間隔で電子ビームエネルギーの値を変えて測定を行った。

測定した発光線は NIST データベース[8]をもとに遷移の同定を試みた。 $E_e = 1.15\text{keV}$ では最大生成価数が 24 価であるが、24 価の過去に観測された波長値付近に発光は見られていない。電子ビームエネルギー $E_e = 1.32\text{keV}$ では最大生成価数は 25 価だが、24 価が支配的であると考えられる。 $E_e = 1.32\text{keV}$ のスペクトルを見ると 7.4nm 付近に発光線が見られ、24 価の $3s \rightarrow 3p$ 遷移と仮定する。また 7.6nm、7.8nm 付近に Mo 25 価と思われる発光線の観測もされている。さらに一つ上の電子ビームエネルギーである $E_e = 1.57\text{keV}$ において 24 価と思われた発光線強度が低下していることから価数分布が変化していると思われる。8nm、8.4nm 付近に複数の発光線が見られ、それぞれが 26

価、27 価に帰属するものと思われる。このエネルギー領域では、閉殻構造を持つ Ar 様多価イオンの共鳴線が最も強く発光すると考えられ、今回得られた発光線の中で最も強度が高い $E_e = 1.32\text{keV}$ の 7.4nm 付近の発光線を 24 価と発光線を目的の遷移であると同定している。

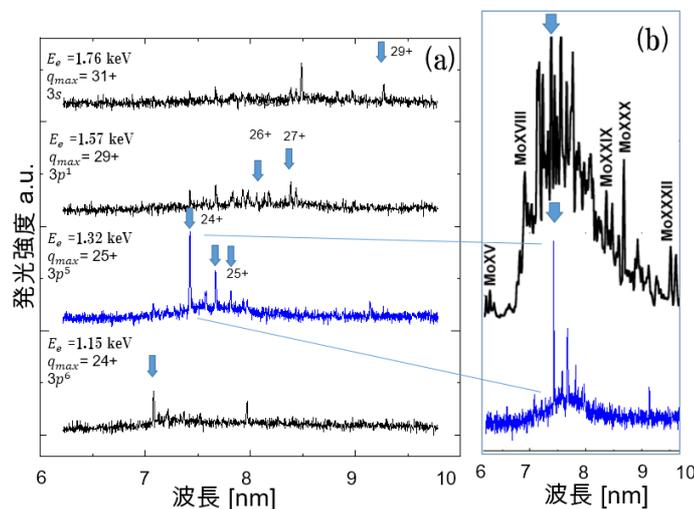


図 3-1(a) 6-10nm 領域での EBIT の Mo 多価イオンの発光スペクトルと(b)EBIT と大型ヘリカル装置のスペクトルの比較[1]。

遷移同定した 23 価から 29 価までの $3p3d$ 遷移を青矢印で示し、1.32keV のスペクトルは特に協調するため青で示している。

表 3-1 Mo のイオン化エネルギー[9]

価数	イオン化エネルギー(keV)
31→32	1.791
30→31	1.728
29→30	1.601
28→29	1.538
27→28	1.450
26→27	1.389
25→26	1.328
24→25	1.268
23→24	1.082

続いて大型ヘリカル装置のスペクトルと比較したものが図 3-1(b)となる。M. Chowdhury[1]らの論文では、7~8nm 付近の複雑に重なりあったスペクトルから青矢印で示した最も強度の大きな発光線を本実験で注目している遷移と同定しその波長を決定した。

一方、EBITのスペクトルは電子ビームエネルギーごとに価数分離されたスペクトルを得ることができ、他の価数分離価数の遷移が重なることによるスペクトル形状の変化がない。そのためスペクトルが単純であり、遷移同定における不確かさを小さくできることが確認できる。

3.1.2 極端紫外光源の光源候補の分光測定

次に軟X線顕微鏡の光源としての応用が見込まれているBi, Zr, の発光スペクトルの価数分離を試みた。

3.1.2.1 Biの分光測定

Biは理論計算によると4p-4d遷移がミラーの反射効率と相性の良い3.2nm付近で強く発光するため「水の窓」光源の候補とされている。Biの発光スペクトルを図3-2に示す。遷移波長を比較しやすいように各スペクトルの最大強度で規格化されている。また、得られた結果に対してFACを用いた4d-4f, 4p-4d, 4s-4p遷移の理論スペクトル図3-3と比較を行った。FACでは縦軸は統計的重みを加味した遷移確率を示しており、価数ごとに最大強度を基準に規格化されている。また、比較しやすいよう縦に並べられ、基底状態での最外殻電子配置も記載してある。

図3-2中の色分けは理論計算スペクトルと対応している。青色の楕円は43-45価の発光遷移を囲んでいる。青の46は46価の4d-4f遷移、緑の47は47価の4p-4d遷移、赤の53,54は53価、54価の4s-4p遷移と同定した。その同定の過程を下記に記述する。 $E_e = 2.54\text{keV}$ は46価のイオン化エネルギーより大きく、最大生成可能な価数は47価である。4.2nm付近の発光線の集まりはFACの理論スペクトルと比較し、図3-3中青丸で示した価数や42価以下の低価数の4d-4f遷移の重ね合わせであると判断した。3.2nm付近の発光線は $4p^6 4d^n - 4p^5 4d^{n+1}$ 遷移と判断し、4d-4f遷移と同程度の45、44、43価由来の発光線だと考えられる。 $E_e = 2.69\text{keV}$ では4.5nm付近に観測された発光線がFACの46価の4d-4f遷移の波形と波長位置がほとんど等しいため46価の4d-4f遷移であると同定した。47価はp軌道を閉殻構造に持ち共鳴線が単独で強く発光すると推定できる。2.99keVで3.2nm付近の発光線の強

度が強く、47価由来の発光と判断した。 $E_e = 5.4\text{keV}$ においては4nm付近に二本の発光線が確認でき、短波長側が53価、長波長側が54価の4s-4p遷移であると同定できる。本実験においても電子ビームエネルギーの単色性が高いという特性を活かし、4p-4d遷移というp軌道、d軌道それぞれが微細構造を有する複雑なスペクトルの価数分離に成功した。

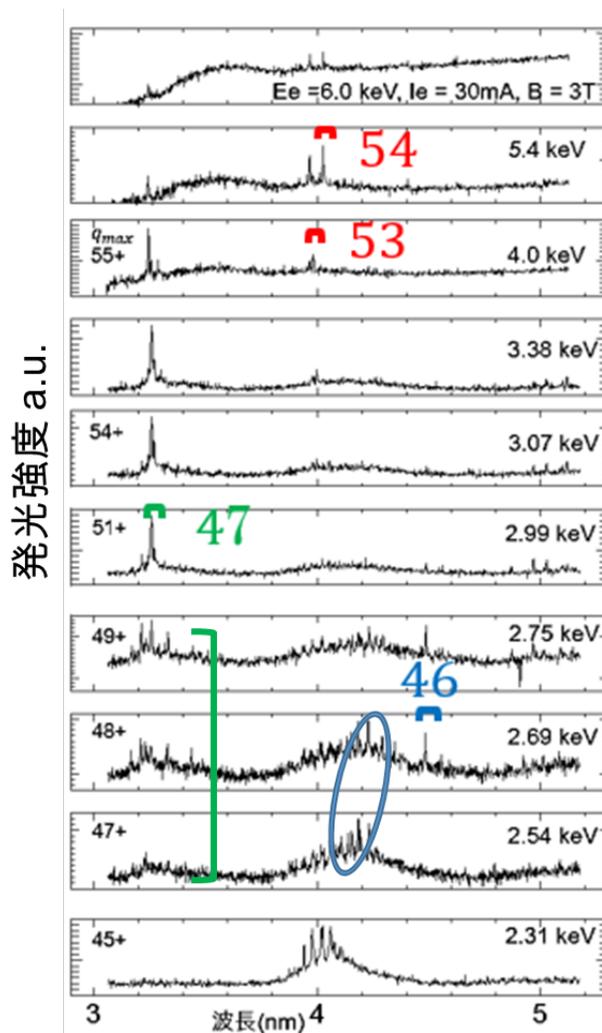


図 3-2 Biの発光スペクトル

図中青色の楕円は43-45価の発光遷移を囲んでいる。青の46は46価の4d-4f遷移、緑の47は47価の4p-4d(遷移、赤の53,54は53価、54価の4s-4p遷移

表 3-2 Biのイオン化エネルギー[9]

価数	イオン化エネルギー(keV)
----	----------------

44→45	2.267
45→46	2.333
46→47	2.339
47→48	2.654
48→49	2.718
49→50	2.783
51→52	2.847
52→53	3.099
53→54	3.169

対して FAC を用いた $3d-4f$, $3d-4p$, $3d-4s$ 遷移の理論スペクトルと比較を行った。FAC では縦軸は統計的重みを加味した遷移確率を示しており、各スペクトルの遷移ごとに最大強度を基準に規格化されている。図 3-5 に FAC の理論スペクトルを示す。それぞれの枠が緑字は $3d-4f$ 遷移、赤字は $3d-4p$ 遷移、青字は $3d-4s$ 遷移 $4d-4f$, $4p-4d$ 遷移に対応している。価数ごとに比較しやすいよう縦にならべてあり、基底状態での最外殻電子配置も記載してある。

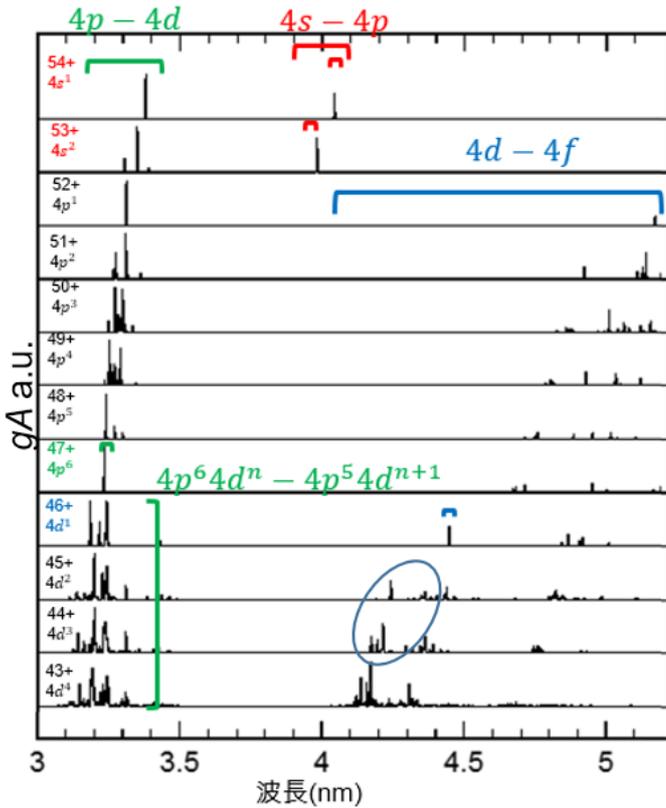


図 3-3 FAC による $4d-4f$ (青), $4p-4d$, $(4p^6 4d^n - 4p^5 4d^{n+1})$ 及び励起配置を含む、緑), $4s-4p$ (赤) 遷移の gA 値の価数依存性
上枠緑は青色の楕円は 43-45 価の発光遷移を囲んでいる。横枠緑は $4p^6 4d^n - 4p^5 4d^{n+1}$ 遷移である。

3.1.2.2 Zr の分光測定

Zr はレーザーの出力に対して、低い電子温度においても水の窓の広い帯域で発光強度が高い。本実験では低電子ビームエネルギーの発光観測を行うため小型 EBIT を使用している。Bi と同様に数十 eV 間隔で電子ビームエネルギーを変化させ、発光スペクトルの依存性を調べた。Zr の発光スペクトルを図 3-4 に示す。表 3-3 にイオン化エネルギーを示す。得られた結果に

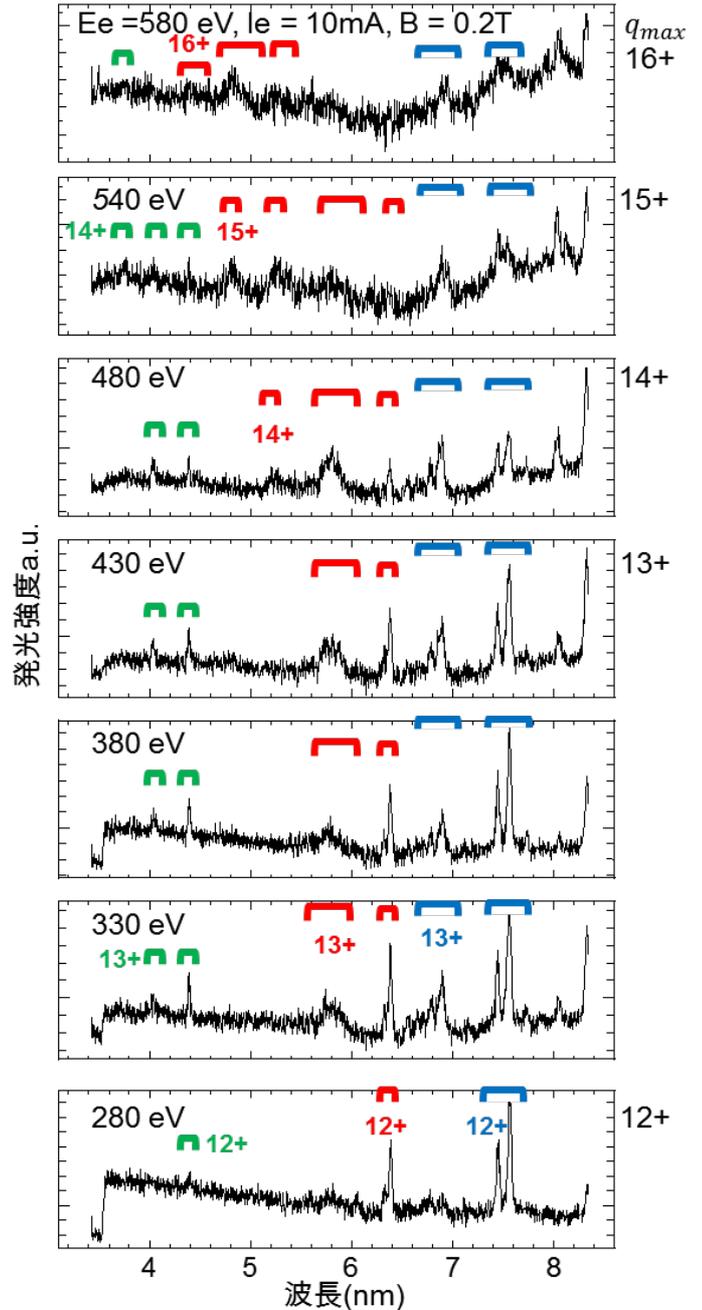


図 3-4 Zr の発光スペクトル
緑字は $3d-4f$ 遷移、赤字は $3d-4p$ 遷移、青字は $3d-4s$ 遷移の同定した価数を表す

表 3-3 Zr のイオン化エネルギー [9]

価数	イオン化エネルギー
----	-----------

	(keV)
11→12	0.239
12→13	0.428
13→14	0.477
14→15	0.526
15→16	0.578
16→17	0.631

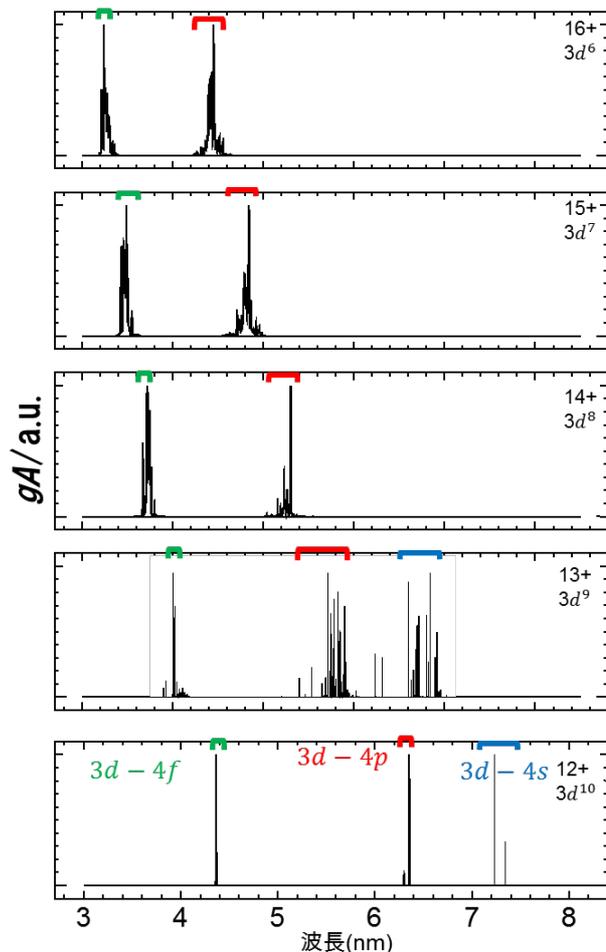


図 3-5 FAC を用いた $3d-4f$ (緑)、 $3d-4p$ (赤)、 $3d-4s$ (青) 遷移の gA 値の価数依存性
 $3d-4s$ 遷移は 12 価と 13 価のみを考慮した。各スペクトルの遷移ごとに最大強度を基準に規格化されており、 $3d-4f$ 遷移は $\times \sim 10^{-14}$ 、 $3d-4p$ 遷移は $\times \sim 10^{-11}$ 、 $3d-4s$ 遷移は $\times \sim 10^{-7}$ して示してある。

図 3-4 に示した Zr の発光スペクトルと図 3-5 に示した FAC を用いた理論計算と比較を行った。その結果 12, 13, 14 価の $3d-4f$ 遷移、12, 13, 14, 15, 16 価の $3d-4p$ 遷移、12, 13 価の $3d-4s$ 遷移の同定を行い、図中に色分けして示した。なお、この波長領域において回折格子の反射効率短波長ほど低下するが、その補正は行

っていないことに注意を要する。「水の窓」光源としては本実験の観測域よりも短波長でかつ高価数の Zr の発光スペクトルが求められる。本実験では、より短波長の領域およびより高エネルギーでの測定も行ったが、いずれも有意な強度を持つ発光線は観測できなかった。対象とする Zr のそれらの価数は価数が増えるにつれ、最外殻 $3d$ の電子の数が減り、微細構造が増加する。すると発光線が分散されるため強度が低下すると考えられる。

3.1.2.3 ニッケル様多価イオンの禁制線

ここで図 3-4 の 7.4nm 付近の発光線は 2013 年の先行研究においては未同定であった[10]。原子番号 42 で原子番号 40 の Zr に近い元素である Mo の発光スペクトルと類似すると考えられる。Mo の過去の観測データとの比較によって、Zr の 7.4nm 付近の発光線に見られる挙動がフランスの TFR トカマクプラズマにおける $3d-4s(E2)$ 遷移と同様であることが分かった。[11] また、本研究室における EBIT においても Mo の発光スペクトル中で $3d-4s$ 遷移の観測例があることや FAC を用いた $3d-4s$ 遷移の発光波長の計算値とも一致していることから遷移の同定に至った。また、Zr の発光スペクトルにおいて 12 価の電離エネルギーである 428eV よりも低いエネルギーにおいて 13 価の発光とみられるスペクトルが得られている。下図 3-6 に EBIT による Zr 多価イオンの発光スペクトルを拡大したものとニッケル様ジルコニウムのエネルギー準位を図 3-7 に示す。最低励起状態である $3d^9 4s(J=3)$ 準位は磁気八重極子遷移でしか安定することができない長寿命な禁制線であり、この準安定状態を経由した間接電離によって一つ上の価数である 13 価が生成されたと考えられる。図 3-7 のニッケル様ジルコニウムのエネルギー準位図を参照すると Ni 様 Zr のイオン化エネルギー - $3d^9 4s(J=3)$ 準位のエネルギー

$$= 428 - 162 = 266 \text{ eV}$$
よって 266eV 程度から電離が生じ始めると考えられる。

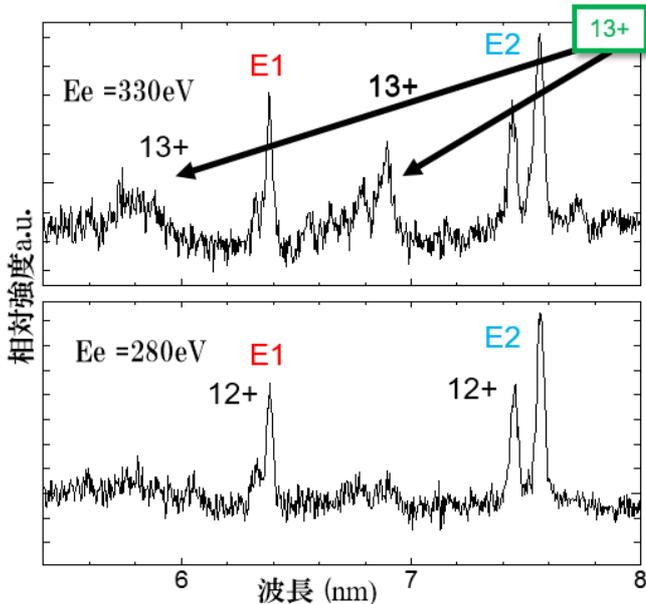


図 3-6 Zr の発光スペクトル

E1 遷移を青、E2 遷移を緑で表している。矢印で示した付近の発光線が間接電離による 13 価の E1, E2 遷移によるものだと考えている。

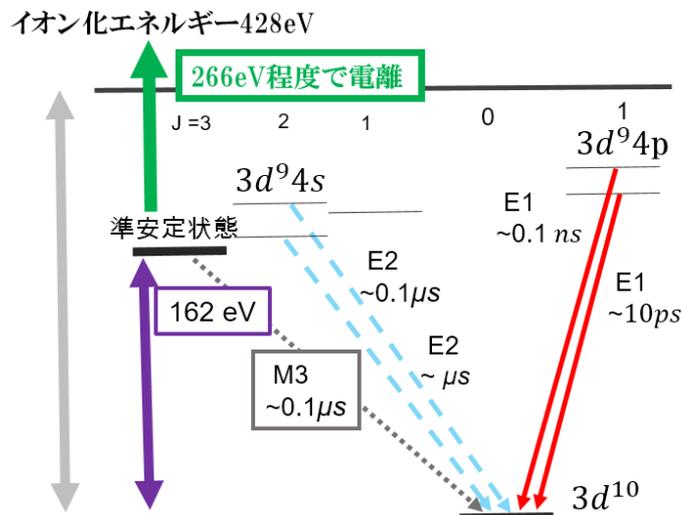


図 3-7 ニッケル様 Zr のエネルギー準位図

4 結論

高密度プラズマにおいては遷移の同定が困難とされているモリブデンの $3p-3d$ 遷移が主要な発光線である価数帯の低価数分布での発光線の観測に成功した。EBIT では価数分離されたスペクトルが得られることにより遷移の同定及び決定が容易であることが分かる。

また、光源利用が期待される候補となる Bi, Zr の「水の窓」領域での発光観測に成功した。Bi では $4p-4d$ 遷移という p 軌道、 d 軌道のそれぞれが微細構造を有

する複雑なスペクトルの価数分離に成功した。高電子密度プラズマであるレーザープラズマにおいても $4p^6 4d^n - 4p^5 4d^{n+1}$ 遷移が発光し、光源となりうると思われる。Zr も同様に「水の窓」の候補となる発光線の遷移の同定をした。「水の窓」光源としては本実験の観測域よりも短波長域でかつ高価数の Zr の発光スペクトルが求められる。しかし、今回の実験では高価数イオンの発光の観測はほとんどみられなかった。価数が増えるにつれ、最外殻 $3d$ の電子の数が減り、微細構造が増加したため、発光線強度が分散したと考えられる。以上のように単色ビームエネルギーであり、より狭い価数分布を持つ低密度な EBIT のプラズマの有用性を活かすことで、発光線の同定に成功した。レーザープラズマと本実験で用いる EBIT ではエネルギー分布も、電子密度も大きく異なる。レーザープラズマでは発光線強度は遷移確率 A に大きく依存するのに対し、EBIT では電子の占有密度が発光線強度の要となるため、占有密度の流入経路である遷移の経路を考えることでこのレーザープラズマと EBIT との発光スペクトルの違いの説明ができるようになるのではと思われる。

5 参考文献

- [1] M. Chowdhuri, *et al.*, PFR. **2** S1060 (2007)
- [2] M.W.D Mansfield *et al.*, Phys. **11**.1521 (1978)
- [3] M.Frinkenthal *et al.*, J. Phys. B. **18**.4393(1985)
- [4] A.Wouters.*et al.*, J. Opt. Soc.Am.B.1520 (1988)
- [5] J.K.Lepson.*et al.*, J.**43**.1520 (2010)
- [6] T. Higashiguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett., **100** 014103(2012)
- [7] M. F. Gu, Astrophys. J. **582**, 1241 (2003)
- [8] NIST atomic database
- [9] J. Scofield, Ionization Energies, Internal report, LLNL, Livermore, USA
- [10] 岸良子文, 卒業論文 電気通信大学(2013)
- [11] M. Klapisch,*et al.*, Phys. Lett.,**41** 6 (1978)