

多電子多価イオンの原子構造の研究

電位通信大学 情報理工学研究科 先進理工学専攻
応用物理工学コース 中村信行研究室 久保田 海

1 研究背景と目的

核融合プラズマや天体プラズマのような高温プラズマにおいて、多価イオンは主役と呼ばれる存在である。プラズマからは励起状態にある多価イオンからの発光線が頻繁に観測される。プラズマ中からの多価イオンの発光スペクトルは、プラズマの温度や電子密度に依存するため、裏を返せば発光スペクトルよりプラズマの状態を診断することが期待できる。そのため、非常に多くの多価イオンに関する基礎データが必要とされる。

また多価イオンの分光学そのものが、中性原子とは異なる多価イオンのエネルギー準位、原子構造を理解するうえで、非常に重要である。特に原子番号(Z)が大きい多価イオンは興味の対象とされている。 Z が大きくなると、核と束縛電子との相互作用も大きくなり、相対論効果が顕著になり、エネルギー準位が入れ替わることがある。

図 1 にプロメチウム(原子番号=61)様タングステン(原子番号=74)、金(原子番号=79)、ビスマス(原子番号=83)多価イオンのエネルギー準位図を示す。左段は $4f$ 軌道が 14 個の電子で埋まっている電子配置、真ん中の段は $4f$ が一つ欠けている電子配置、右の段は $4f$ が 2 つ欠けている電子配置に対する準位を示す。こちらの図で注目してもらいたいのは、金やビスマスのような重元素になると基底状態がアルカリ様の $4f^{14}5s$ になるのに対して、タングステンは基底準位が $4f^{13}5s^2$ に入れ替わっていることである。加えて、金やビスマスでは高い励起準位であった $4f^{12}5s^25p$ 準位が、タングステンでは、第一励起準位になることが分かる。また、プロメチウム(原子番号=61)より原子番号が一つ大きいサマリウム(原子番号=62)様タングステン、金、ビスマス多価イオンのエネルギー準位図を図 2 に示す。図 2 より、タングステンでは、第一励起準位が $4f^{13}5s^25p$ であるのに対して、金、ビスマスでは、第一励起準位が $4f^{14}5s5p$ に入れ替わっていることが分かる。このように、エネルギー準位が入れ替わることから、同じ等電子イオンであっても、得られるスペクトルの様子が異なることが予想される。

このように、プラズマ診断という観点からも、また理学的な面白さからも、重元素多価イオンスペクトルを

研究することは重要である。本研究では、プロメチウム様多価イオンとサマリウム様多価イオンに着目し、それらの原子構造を理解することを目的としている。そのために、原子番号 74 のタングステン、79 の金、83 のビスマスのプロメチウム、サマリウム様多価イオンの実験スペクトルを理論スペクトルと比較した。また、プロメチウム様重元素多価イオンは平衡状態において準安定状態である $4f^{13}5s^2$ の占有率が大きくなるという結論 [1] を確かなものとするため、プロメチウム様タングステン、金多価イオンの準安定状態である $4f^{13}5s^2$ の微細構造間磁気双極子遷移の観測の追試、同定を試みた。さらに、占有率が基底状態から準安定状態へと移行する過程を確かめるために、基底準位である $4f^{14}5s$ が寄与する遷移すなわち $4f^{14}5s - 4f^{14}5p$ 遷移と $4f^{13}5s^2$ 準位が寄与する遷移すなわち $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p$ 遷移に注目して、それらの強度の時間発展を測定した。

サマリウム、プロメチウム様多価イオンの発光線の同定を確実にを行うため、分光測定を行うと同時に飛行時間測定法によるトラップ内の価数分布測定をタングステンと金について行った。

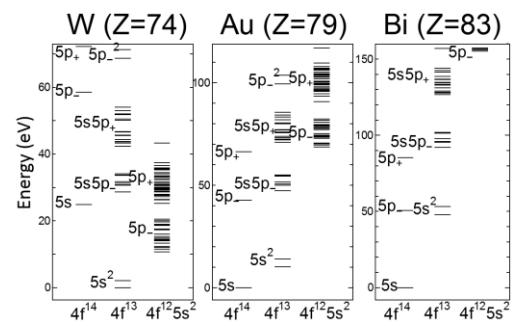


図 1 プロメチウム様多価イオンのエネルギー準位図

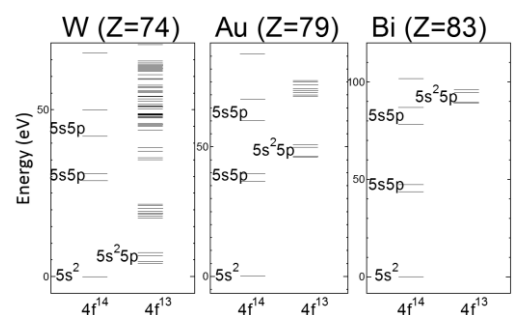


図 2 サマリウム様多価イオンのエネルギー準位図

2 実験

本研究において、多価イオンの生成には小型電子ビームイオントラップ (Compact Electron Beam Ion Trap: CoBIT [2]) を用いた。

トラップされたイオンからの発光線の観測には EUV 領域では、平面結像型斜入射分光器、可視領域では、ツェルニーターナー型分光器を用いて同時に観測した。図 3 に分光器の配置を示す。電子ビームエネルギーの値を変化させることにより、生成される多価イオンの価数の上限を定めることができるため、発光スペクトルの電子ビームエネルギー依存性を見ることで、発光線の帰属イオンの価数を決定することができるが、確実に価数を決定するために、発光線の観測と共に、トラップ内イオンを周期的に引き出し、その価数分布の測定を飛行時間測定法により行った。

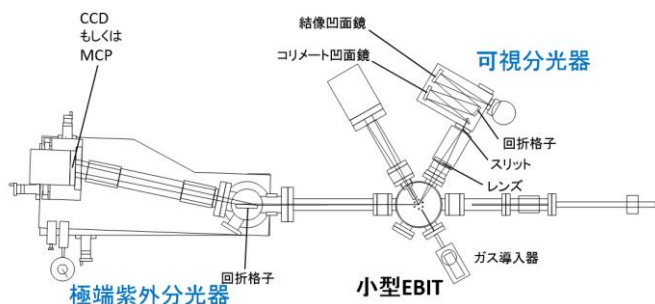


図 3 小型 EBIT を用いた分光計測における分光器の配置

3 結果および考察

3.1 飛行時間測定法による価数分布測定結果と発光線の帰属イオンの同定

図 4(a)は、タングステン为例に取っているが、飛行時間測定の結果である。横軸は飛行時間となっている。また、図 4(b)は、飛行時間測定と同時に取得したタングステン多価イオンの EUV スペクトルである。図 4(a)より、電子ビームエネルギーが増加していくにつれて、飛行時間が早くなる、すなわち価数が増加していく様子が分かる。飛行時間測定の結果より、本研究で目的としているプロメチウム様、サマリウム様タングステンイオンはそれぞれ、電子ビームエネルギーが 300eV、280eV の時に支配的に生成されることが分かった。図 4(b)においてスペクトルの電子ビームエネルギー依存性と飛行時間測定法による価数分布測定の結果より、青色矢印で示している発光線がサマリウム様タングステン多価イオンによる発光線だと同定した。また同様に赤色矢印がプロメチウム様タングステン多価イオン、マゼンタ色矢印が

ネオジウム様タングステン多価イオンによる発光線だと同定した。また、可視についても、同様に飛行時間測定と同時に観測を行い発光線の帰属イオンの同定を行った。

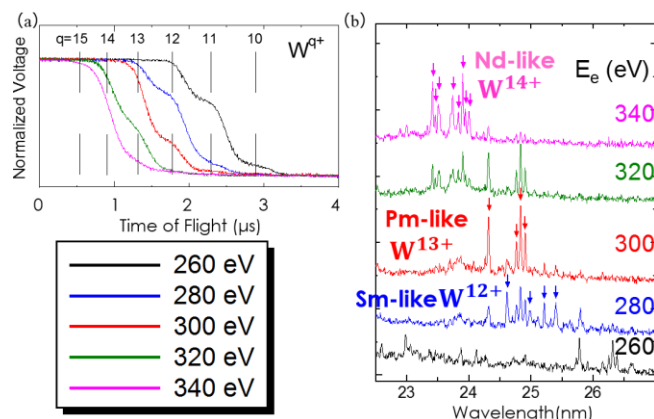


図 4(a)飛行時間測定の結果(b)飛行時間測定と同時に取得した EUV スペクトル。

3.2 プロメチウム様多価イオンスペクトル

(a) EUV スペクトルと衝突輻射モデルスペクトルとの比較

図 5 に、プロメチウム様タングステン、金、ビスマス多価イオンの EUV スペクトルと、電子密度が 10^{10}cm^{-3} における衝突輻射モデルスペクトルとの比較を示す。実験スペクトルにおいて、タングステンと金多価イオンスペクトルは本研究で飛行時間測定法による価数分布測定を行い価数の同定を行っている。プロメチウム様ビスマス多価イオンについては、過去に我々の研究室で取得したスペクトル [1] を載せている。比較をやすくするために、横軸は波長を原子番号の 5 乗でスケールしている。図 5 の衝突輻射モデルのスペクトルにおいて赤色の点線で結ばれている目立った発光線は、約 30 年前に強く発光すると予言 [3] された $4f^{14}5s - 4f^{14}5p$ 遷移ではなく、 $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移に相当している。そして青色の破線で結ばれている強度の弱い発光線が $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 遷移に相当している。タングステンについては、強度を 100 倍にして示してある。図 1 のエネルギー準位図からも分かるようにプロメチウム様金、ビスマス多価イオンの基底準位は $4f^{14}5s$ であるが、先行研究 [1] で示したように、基底準位に比べて $4f^{13}5s^2$ の占有率が大きくなることで、 $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移の方が、 $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 遷移より強く発光すると考えられる。理論計算によると、金とビスマスの準安定状態である $4f^{12}5s^2$ の寿命はそれぞれ 14 日間、58 秒である [4]。しかし、理論スペクトルにおい

て、プロメチウム様ビスマスや金多価イオンと比べてプロメチウム様タングステン多価イオンは $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移の強度が弱いのが分かる。プロメチウム様金、ビスマス多価イオンにおいて、 $4f^{12}5s^25p_{1/2}$ 準位は $4f^{13}5s5p_{1/2}$ 準位へ電気双極子遷移で崩壊することが可能である。しかし、図1からも分かるようにプロメチウム様タングステン多価イオンでは、金やビスマスでは高い励起状態であった $4f^{12}5s^25p_{1/2}$ 準位が第一励起状態となり、電気双極子遷移で崩壊する経路を失う。そして特に全角運動量大きい準位は基底準位へ崩壊することができないために、長寿命の準安定状態となる。理論計算によると、第一励起準位の中でエネルギー準位が一番低い $[4f^{12}5s^25p_{1/2}]_{J=11/2}$ 準位の寿命は1.6秒となる[4]。そのため全角運動量の値が大きい $[4f^{12}5s^25p_{1/2}]_{J}$ 準位の占有率が $4f^{13}5s^2$ 準位に比べて大きくなるために、プロメチウム様金、ビスマス多価イオンより、 $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移の強度が弱くなることが考えられる。また理論スペクトルでは、 $4f^{12}5s^25p - 4f^{12}5s^25d$ 遷移の発光線が強く現れることが予想されている。

実験スペクトルと理論スペクトルを比較すると、多少波長はずれているが、よく一致していると言える。また、プロメチウム様金とビスマス多価イオンスペクトルについては理論との比較により、aで記されている発光線は弱いながらも $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 共鳴線が表れているものと思われる。プロメチウム様ビスマス多価イオンスペクトルについては、強度が弱いので他の価数のビスマスイオンによる発光線、もしくは不純物イオンによる発光線の可能性があるため、あくまで暫定的な同定である。しかしプロメチウム様金多価イオンスペクトルについては、電子ビームエネルギー依存性と飛行時間測定法によるトラップ内の価数分布測定の結果からプロメチウム様金多価イオンの発光線だと同定しているので、 $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 遷移による発光線であると考えている。タングステンについても、同様に $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 遷移の発光線らしきものが見えているが、これは電子ビームエネルギーが低い時にも観測されているため、低価数のタングステンの発光線だと思われる。また、プロメチウム様タングステンの $4f^{14}5s$ 準位は寿命の短い(10^{-4} s)励起準位であるため、励起状態間遷移となる $4f^{14}5s - 4f^{14}5p$ 遷移は少なくともCoBITのような低密度プラズマでは観測できないと考えられる。

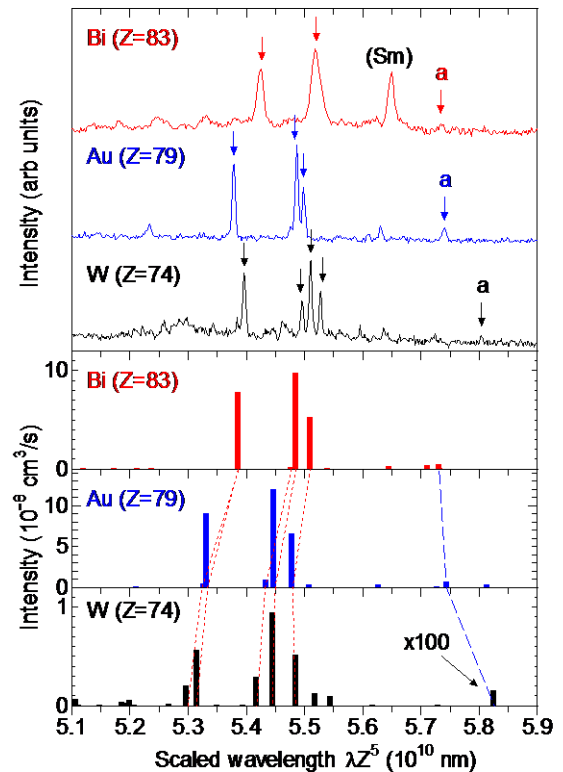


図5 プロメチウム様ビスマス、金、タングステン多価イオンの実験スペクトルと理論スペクトルとの比較。

理論計算によると、プロメチウム様タングステンイオンでは、第一励起準位である $4f^{12}5s^25p$ の占有率が大きくなるために、 $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移と比べて $4f^{12}5s^25p - 4f^{12}5s^25d$ 遷移が17~18nm付近に強く発光することが予想される。そこで、プロメチウム様タングステンイオンの17~25nmにおけるEUV領域での観測を行った。図6に実験スペクトルと電子密度が 10^{10}cm^{-3} における衝突輻射モデルスペクトルとの比較を示す。理論スペクトルにおいて赤色矢印で示した発光線は $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移、青色矢印で示した発光線は $4f^{12}5s^25p - 4f^{12}5s^25d$ 遷移である。スペクトルを比較すると、 $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移については、波長のずれは少しあるものの、良い一致を示す。一方で理論では強く発光すると予想されていた $4f^{12}5s^25p - 4f^{12}5s^25d$ 遷移は実験スペクトルではそれらしき発光線が現れていない。この不一致については、原因が分からず今後検討する余地がある。

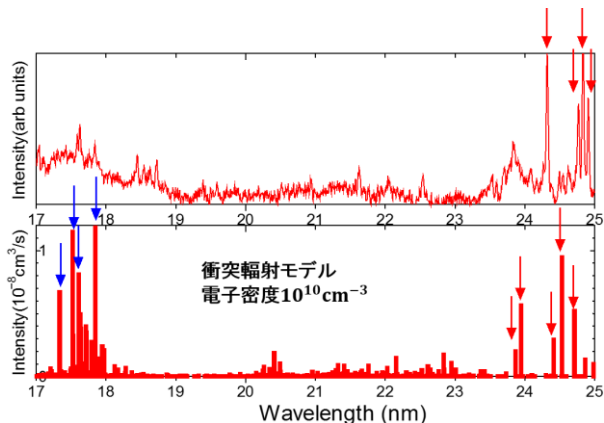


図 6 プロメチウム様タングステン多価イオンの実験スペクトルと理論スペクトルとの比較。

(b) プロメチウム様タングステン、金多価イオンの $[4f^{13}5s^2]_J(J=7/2-5/2)$ 遷移の観測

金やビスマスなどの重元素のプロメチウム重元素多価イオンは基底状態がアルカリ様の $4f^{14}5s$ の電子配置を取るが、 $4f^{13}5s^2$ に長寿命の準安定状態が存在し、その占有率が優勢になることを先述した [1]。この結論を確かなものとするために続いて $[4f^{13}5s^2]_J(J=7/2-5/2)$ の微細構造間磁気双極子遷移の観測をタングステンと金で試みた。

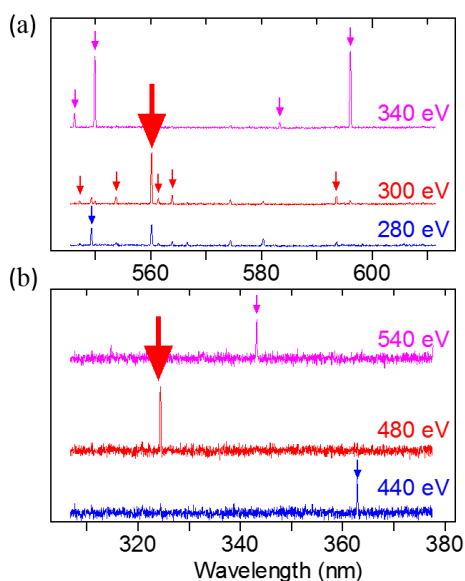


図 7 溝本数 1200 本、高分散回折格子を用いて観測した (a) タングステン、(b) 金多価イオンの可視スペクトル。

図 7 に溝本数 1200 本の高分散な回折格子を用いて観測したタングステン、金の可視領域スペクトルを示す。それぞれのスペクトルにおいて、青色矢印がサマリウム様、赤色矢印がプロメチウム様、マゼンダ色矢印がネオジム様タングステン、金多価イオンによる発光線を示す。理論計算との比較より、太い赤い矢印で示した発光線が目

的とする微細構造間磁気双極子遷移だと思われる。タングステンについては近い波長に他にもいくつかラインが見られるが、金についてはこの 1 本のみが強く現れており、加えてその帰属イオンがプロメチウム様イオンであることも、エネルギー依存や飛行時間による価数分析から確認できているので、同定に間違いはないものと考えている。

3.3 スペクトルの時間発展測定

図 8 は 15~19.5nm のプロメチウム様金の EUV スペクトルであるが、(a)は検出器として PSD を(b)は CCD として使用している。ただ注意してほしいのは、両スペクトル同時に観測したものではない。図 8(b)の CCD で取得した EUV スペクトルにおいて赤色矢印で示している発光線は、プロメチウム様金多価イオン (Au^{18+}) によるものである。そして a,b,c,d, と割り振っている発光線については、理論計算との比較より $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移に相当している。i で割り振られている発光線は $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 遷移に相当している。図 8(b) との比較より、図 8(a) において赤色矢印で示す発光線はプロメチウム様金多価イオン (Au^{18+}) に起因するものであると同定した。しかし、c と d で示す発光線については、PSD の分解能が悪いため、重なってしまっていると考えられる。プロメチウム様重元素多価イオンは、平衡状態では準安定状態の占有率が優勢となることが示されている [1] が、イオンが生成された段階では基底状態にあるはずである。基底状態から準安定状態へと占有率が移行していく過程を観測するため図 8(a) において i で示す $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 遷移と c、d で示す $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移の時間依存を測定した。

トラップ内からイオンを掃出す周期を 0.1Hz に設定し、4 時間測定をした。図 9 にトラップされてから、図中に示す時間で切り取ったスペクトルを示す。そして、図 9 の c、d と i で示す発光線の面積を求め、c,d と i の比を求めてプロットしたものを図 10 に示す。横軸は、イオンがトラップされてからの経過時間、縦軸は c,d と i の発光線の強度の比を示す。

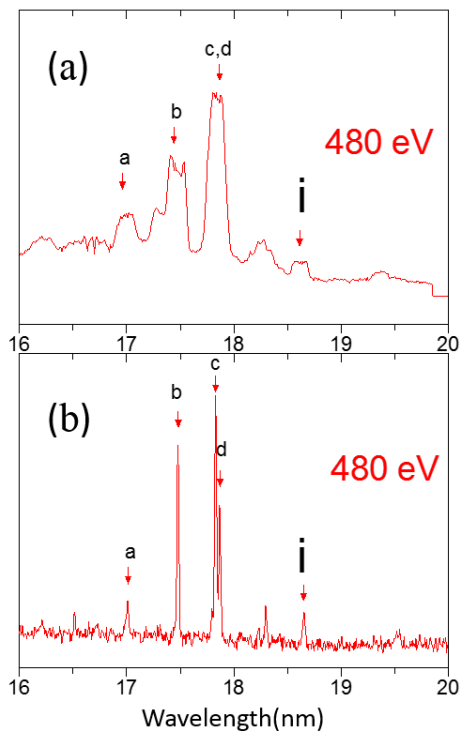


図 8 電子ビームエネルギー480eVで取得した EUV スペクトル。検出器として PSD を使用したもの(a)CCD を使用したもの(b)。

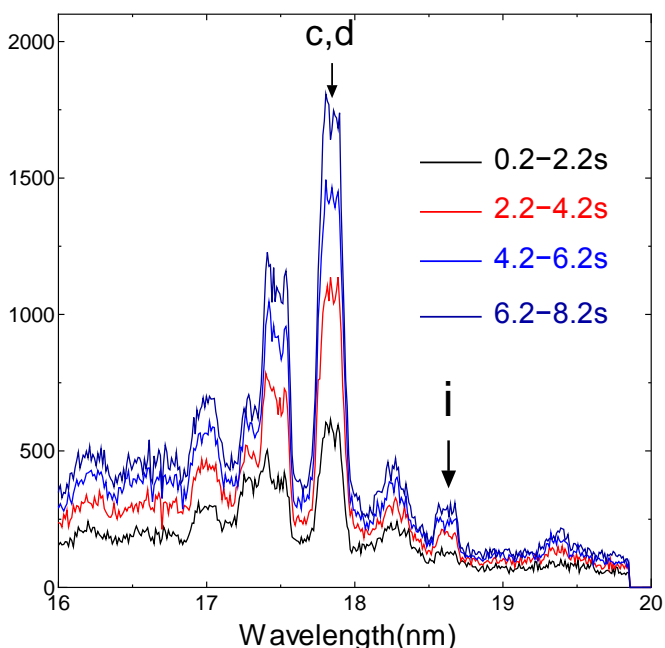


図 9 図中に示す時間で切り取ったプロメチウム様金多価イオンスペクトル。

プロメチウム様重元素多価イオンが生成された段階では、イオンは基底状態であるため、基底準位が寄与する遷移(ライン i)が支配的になると予想されたが、図 3.24 より比は、ほぼ一定である。よって、イオンが生成された瞬間に、準安定状態である $4f^{13}5s^2$ 準位へ占有率が移行していると考えられる。

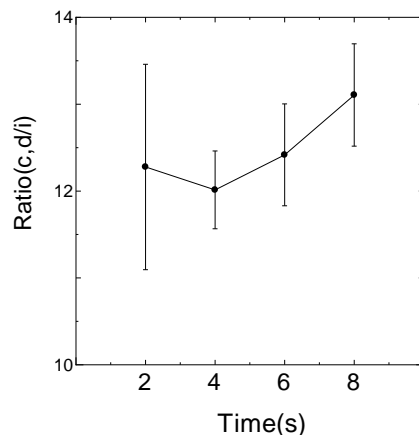


図 10 $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p_{3/2}$ 遷移(ライン c,d)の発光線と $4f^{14}5s - 4f^{14}5p_{3/2}$ 遷移(ライン i)の発光線の面積の比。

3.3 サマリウム様多価イオンスペクトル

図 11 に過去に取得したサマリウム様ビスマス多価イオンの実験スペクトルと電子密度 10^{10}cm^{-3} における衝突輻射モデルスペクトルとの比較を示す。この理論スペクトルにおいて、核スピンによる超微細相互作用の影響は含めていない。実験スペクトルにおいて、青色矢印で示す発光線はサマリウム様ビスマス多価イオンによる発光線である。理論スペクトルにおいて青色の太い矢印で示す強く発光している発光線はそれぞれ、 $4f^{14}5s5p(^1P_1) - 4f^{14}5s^2$ 遷移、 $4f^{14}5s5p(^3P_1) - 4f^{14}5s^2$ 遷移である。実験スペクトルと理論スペクトルとの比較により、実験スペクトルで 14.3nm、26.3nm 付近に表れる太い青色矢印で示す強い発光線は、それぞれ $4f^{14}5s5p(^1P_1) - 4f^{14}5s^2$ 遷移、 $4f^{14}5s5p(^3P_1) - 4f^{14}5s^2$ 遷移であると同定した。核スピンによる超微細相互作用の影響を無視すれば、 $4f^{14}5s5p(^3P_0)$ は基底準位への遷移が強く禁止されており、ほぼ無限大と言える寿命を持つ準安定状態となる。プロメチウム様重元素多価イオンの結果から類推すると、この準安定状態が大きな占有率を持ち、それを終状態とする遷移が優勢になると予想した。計算によれば $4f^{13}5s^25p - 4f^{14}5s5p(^3P_0)$ 遷移は 14.6nm、 $4f^{14}5s5p(^1P_1) - 4f^{14}5s5p(^3P_0)$ 遷移は 28.7nm の波長(図中において赤色矢印で示す)を持つが、図 3.27 の理論スペクトルから分かるようにその強度は小さく予想とは異なった結果となっている。

それでは、なぜ核スピンによる超微細相互作用の影響を含めない、つまり準安定状態 $4f^{14}5s5p(^3P_0)$ の寿命が無限大であってもその占有率が大きくなるのかを考察する。励起準位の占有率は、流入項と流出項の割合で

決まる。流入項としては、下の準位からの電子衝突励起、上の準位からの電子衝突脱励起と放射遷移が主に考えられる。流出項としては、電子衝突電離、上の準位への電子衝突励起、そして下の準位への電子衝突脱励起と放射遷移が考えられる。サマリウム様ビスマス多価イオンの準安定状態である $4f^{14}5s5p (^3P_0)$ 準位、プロメチウム様ビスマス多価イオンの準安定状態である $4f^{13}5s^2 (^2F_{7/2})$ 準位の占有率は、理論計算によるとそれぞれ 5.36×10^{-2} 、 9.52×10^{-1} である。二つの準位を比べると、放射遷移による流入項の値が $4f^{14}5s5p (^3P_0)$ 準位において二桁小さいことが分かった。この差が最終的に占有率の値を小さくしていることが考えられる。そして、この二つの準位への放射遷移による流入項の値が小さくなる要因として以下のように考えた。プロメチウム様ビスマス多価イオンは、 $4f$ 電子が $5d$ 軌道に励起され、そのカスケードにより、最終的に $4d^{10}4f^{13}5s^2$ 準位が生成される過程が存在する。サマリウム様ビスマス多価イオンも、 $5s$ 電子が $5d$ 軌道、 $6d$ 軌道や $6s$ 軌道に励起され、そのカスケードにより最終的に $4f^{14}5s5p (^3P_0)$ 準位が生成される過程が存在する。しかし、それよりも $4f$ 電子が $5d$ 軌道、 $6d$ 軌道や $6s$ 軌道に励起されて最終的に $4f^{13}5s^2 5p$ 準位が生成される過程の方が支配的になるために、 $4f^{14}5s5p (^3P_0)$ 準位への放射遷移による流入項の値が小さくなることが考えられる。実際、理論計算によると、サマリウム様ビスマス多価イオン(Bi^{21+})は $4f^{13}5s^2 5p (J = 4)$ 準位に占有率が大きくなっていることが分かった。

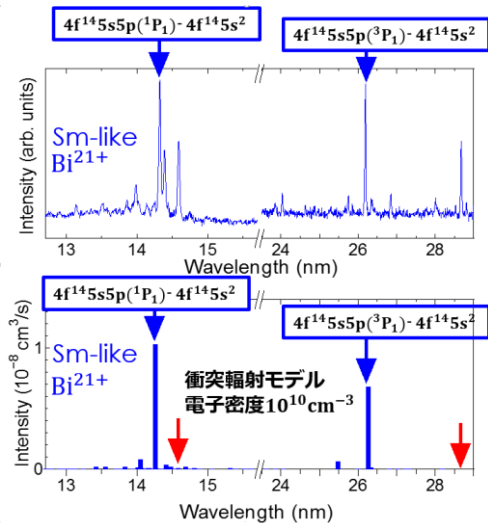


図 11 サマリウム様ビスマス多価イオンの実験スペクトルと理論スペクトルとの比較。

4 結論

本研究では、原子番号が変わるとエネルギー準位が入れ替わるサマリウム様重元素多価イオンとプロメチウム様重元素多価イオンの原子構造を理解することを目的として、原子番号 74 のタングステン、79 の金、83 のビスマスの実験スペクトルと理論スペクトルを比較した。また、価数の同定を確実にを行うために、分光実験と同時に飛行時間測定による価数分布測定を行った。そして以下に述べる結論を得ることができた。

- 実験スペクトルと理論スペクトルの比較では、波長のずれは少しあるが比較的良い一致を示し、プロメチウム様タングステン、金、ビスマス多価イオンの $4f^{13}5s^2 - 4f^{13}5s5p$ 遷移を同定することができた。またプロメチウム様金多価イオンについては、 $4f^{14}5s - 4f^{14}5p$ 共鳴遷移を同定した。
- プロメチウム様タングステンにおいて、理論では強く発光すると予想されていた $4f^{12}5s^2 5d - 4f^{12}5s^2 5p$ 遷移は実験スペクトルではそのような強い発光線は、現れなかった。
- 可視スペクトルでは、タングステンと金について、 $4f^{13}5s^2$ の微細構造間磁気双極子遷移を理論計算との比較により、同定した。
- 時間発展スペクトルでは、スペクトルの時間依存性を測定することに成功した。
- サマリウム様重元素多価イオンについて、理論計算では、核スピンの超微細相互作用の影響が無い場合でも、つまり準安定状態 $4f^{14}5s5p (^3P_0)$ の寿命が無量大であっても $4f^{14}5s5p (^3P_0)$ 準位の占有率は大きくならなかった。

参考文献

1. 小林優介氏修士論文 電気通信大学。
2. 菊池浩行氏修士論文 電気通信大学。
3. Curtis et al., Phys. Rev. Lett. 45 2099 (1980).
4. Y.Kobayashi et al, Phys. Rev. A. 92 022510(2015).