

タングステニオンの可視・極端紫外領域発光線の観測

中村信行研究室 三田百恵

1. 背景

タングステンは耐摩耗性に優れる他、トリチウムの吸蔵度が低い等の理由で ITER[1] のプラズマ対向壁の材料の候補となっている。よって、プラズマ内の主な不純物もタングステンであると考えられる。タングステニオンによる放射損失を抑えるためには、分光診断によってタングステンの流入経路や価数分布を理解することが重要とされている。価数分布はエッジ付近における中性から、コア付近におけるネオン様程度にまで大きく広がっているが、高温プラズマの安定的な維持にはエッジプラズマの状態が重要であるとの認識から、比較的低价数のタングステニオンのデータが重要視されている。例えば、 $4f^{14}5p^6$ の閉殻構造を持つ W^{6+} およびその周辺の価数がエッジ付近のプラズマ診断において注目されている [2]。しかし診断に必要な分光データは現在不足しているため、発光線を観測、同定して補うことが求められている。

さらに、タングステニオンは基礎物理の点でも注目されている。近年、物理定数である微細構造定数 α に経年変化が生じると示唆されており、それを確かめるための超高精度の原子時計の光源として、多価イオンの禁制遷移が有用であると提唱されている [3]。探索には α の変動に敏感な光源と鈍感な光源を用いた原子時計を比較して行われるが、多価イオンの発光線は一般に α の変動に敏感であるとされている。その候補の一つとして、 W^{7+} の $4f^{13}5p^6\ ^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ 遷移による基底状態微細構造準位間の可視領域発光線が挙げられている [3]。今までに計算によってこの準位間のエネルギーの予測はされていたが、直接測定されたことはなかった [3, 4, 5]。

よって本研究の目的は、ITER のプラズマ診断 α の経年変化の探索のための原子時計の光源として有用である比較的低价数のタングステニオンからの発光線の観測をし、価数、遷移の同定や波長決定をすることである。そのために本実験では特に 6 価から 13 価のタングステニオンに着目し、

可視・極端紫外領域の発光線を観測した。さらに、原子番号依存性の理解を深めるために金イオンについても実験を行った。

2. 実験

本実験は小型電子ビームイオントラップ (Compact EBIT: CoBIT) を使用して多価イオンを生成し、スペクトルを観測した。観測した波長域は可視領域と極端紫外領域であり、それぞれ測定系が異なる。本研究の可視領域スペクトルの分光には、Jobin Yvon 社製の Czerny-Turner 型分光器 HR320 を用いた。また、回折格子は発光線の観測の際に溝本数 300 本/mm (Jobin Yvon 510 18)、波長決定の際に 1200 本/mm (Jobin Yvon 510 06) を使用した。スペクトルの検出には Andor 社製の iDus 416 Series と Princeton Instruments 社製の Spec-10: 400B の 2 種類の CCD カメラを用いた。iDus 416 Series は電子冷却型であり -70 度に検出面を冷却し、Spec-10: 400B は液体窒素で -115 度に冷却して使用した。一方で、極端紫外領域スペクトルの分光には平面結像型斜入射分光器を用いた。多価イオンの発光線は分光器チェンバー内の不等間隔凹面回折格子で回折され、その後 CCD カメラで検出される。回折格子は日立ハイテクノロジー製の 001-0660 を使用しており、中心溝本数は 1200 本/mm である。極端紫外領域光は大気に吸収されてしまうため、光学系は高真空中に保たれている。また、本実験ではタングステン、金を測定対象とし、さらに極端紫外領域の波長較正のために鉄多価イオンの発光線も観測した。タングステンと鉄はそれぞれ化合物であるタングステンヘキサカルボニルとフェロセンを用いた。金は蒸着セルを用いて 1100 度に熱することで蒸気として導入し、化合物は室温で十分な蒸気圧を持っているためガス導入管と CoBIT 本体を接続することで導入した。実験装置及び測定系の概略図を図 1 に示す。

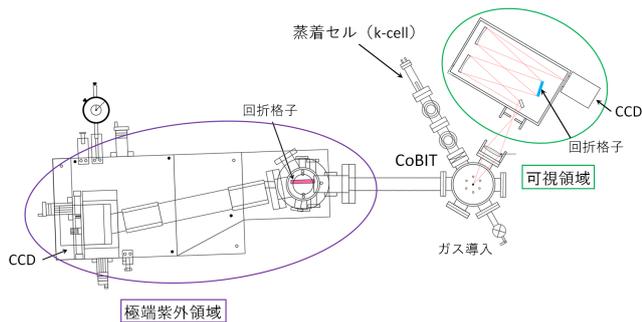


図 1: CoBIT と測定系の概略図

3. 結果と考察

本研究は先述した通り、 W^{6+} から W^{13+} に起因する発光線を同定することを目的としている。よって電子ビームエネルギーを 90 eV から 280 eV に変化させて可視領域スペクトルの測定をした。そこで、まずは溝本数 300 本/mm の回折格子を用いて W^{6+} から W^{13+} の約 370 ~ 620 nm の領域でスペクトルの観測を行った。この領域は、理論計算で予測されている W^{7+} の $4f^{13}5p^6\ ^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ 遷移の発光線 [4]、さらに以前に本研究室で観測された W^{12+} 、 W^{13+} の発光線 [6, 7] が観測できる波長域である。また、極端紫外領域でも波長域約 18 ~ 27 nm の領域で同時に測定を行った。この波長域では、Clementson [8] らによって報告されている W^{6+} や W^{7+} の発光線と、さらに本研究室で以前に報告された W^{13+} の発光線 [6] が観測できる。よって、これらの領域で観測を行うことで、以前に観測された発光線の再現性を確かめて価数同定に矛盾がないことを示すことができる。また、CoBIT の電子ビームエネルギーは表 1 のタングステンのイオン化エネルギーの値 [7] を参考にして設定した。

3.1 他グループとの比較

図 2 は本実験で得られた極端紫外スペクトルと Clementson らによって報告されているスペクトル [8] を比較した図である。波長を比較すると 21.6 nm と 26.2 nm の発光線と 20 nm 付近のまとまった発光線の波長が一致しているため W^{6+} と W^{7+} の価数同定に至った。発光線の強度比が本研究結果と Clementson らの結果とで異なっているが、本研究でも 21.6 nm 付近の W^{6+} の発光線

表 1: タングステンのイオン化エネルギー [7]

価数	イオン化エネルギー [eV]
W^{5+} W^{6+}	64.77
W^{6+} W^{7+}	122.0
W^{7+} W^{8+}	141.2
W^{8+} W^{9+}	160.2
W^{9+} W^{10+}	179.0
W^{10+} W^{11+}	208.9
W^{11+} W^{12+}	231.6
W^{12+} W^{13+}	258.2
W^{13+} W^{14+}	290.7

の強度が大きく得られたこともあったため、同様の遷移に由来した発光線であり同定に間違いはないと考えられる。

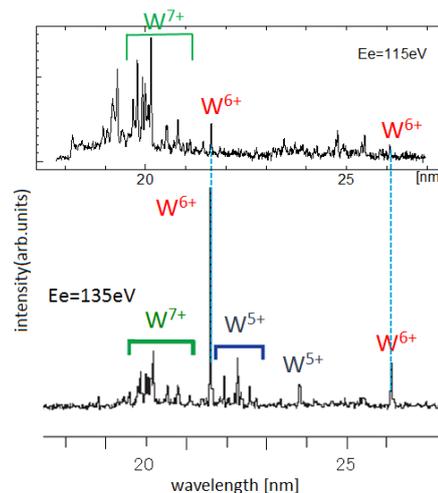


図 2: 本研究と Clementson らによって得られた極端紫外領域スペクトルの比較 [8]。縦軸が発光の相対強度、横軸が波長を表している。また、本研究では電子ビームエネルギー 115 eV、Clementson らの報告では 135 eV で測定を行っている。両者の波長を比較することで、21.6 nm と 26.2 nm に W^{6+} の発光線、20 nm 付近にまとまった W^{6+} の発光線を同定できる。

3.2 タングステンイオンの可視・極端紫外領域スペクトル

図 3 は本実験で得られた極端紫外領域スペクトルである。図中のスペクトルの右肩には電子ビームエネルギーと支配的に生成されている価数が示

されている。価数同定は図2を元にして、電子ビームエネルギー依存性を考慮して行った。また、そのエネルギーのスペクトル中の矢印で示された発光線が、支配的に生成されている価数のイオンに由来する発光線であると考えられる。測定の結果、6価から13価の発光線が観測された。さらに13価の発光線は本研究の以前の実験[6]でも観測、同定がされたものであり、良い再現性と一貫性を示している。

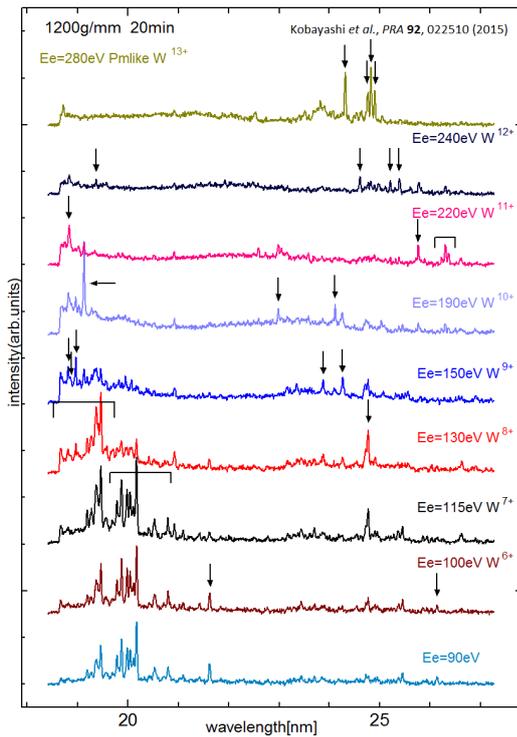


図 3: 溝本数 1200 本の回折格子で取得した波長 18~27 nm のタングステイオンのスペクトル

図4は溝本数300本/mmの回折格子で取得した可視領域スペクトルである。極端紫外領域と同様に、スペクトルの左肩に電子ビームエネルギーと支配的に生成されている価数が記され、矢印で示された発光線が支配的に生成されている価数のイオンに由来していると考えられる。また、価数同定はそれぞれの波長域の電子ビームエネルギー依存性を比較して行った。可視領域でも6価から13価までの発光線が観測された。中でも12価、13価の発光線は本研究の以前の実験[6, 7]でも観測、同定がされたものであり、良い再現性と一貫性を示している。

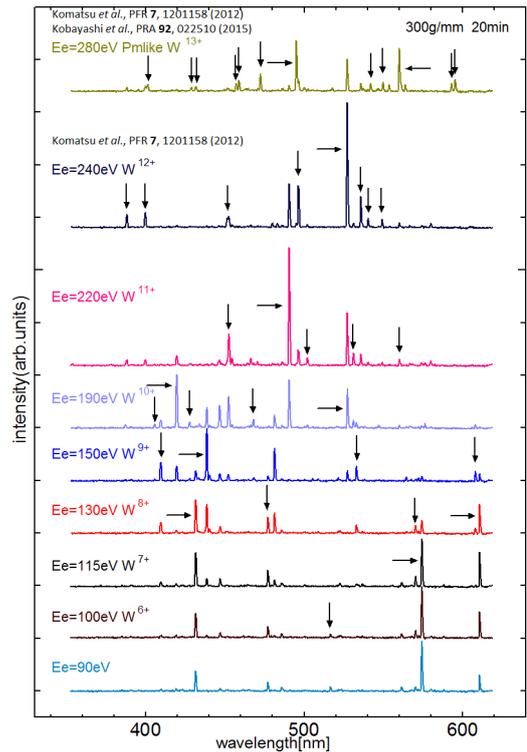


図 4: 溝本数 300 本の回折格子で取得した波長 370~630 nm のタングステイオンのスペクトル

3.3 タングステン7価由来の発光線

前節で示した全ての波長域で高分解能測定を行ったが、その中で特にタングステン7価由来の発光線が含まれる波長域の測定結果を図5に示す。前節と同様に矢印でラベリングされた発光線がその電子ビームエネルギーで支配的に生成されている価数のイオン由来の発光線であり、その価数が電子ビームエネルギーと共にスペクトルの右肩に記されている。図5において、特に強度の大きいタングステン7価の発光線の波長は574.47nmであり、これは他グループによって予測されている波長[3, 4, 5]に近い値である。特に表2に示すようにRyabtsevらの極端紫外領域での実験を基にしてエネルギー構造を求め、そこから予測した値とは極めて近い。また、タングステン7価の発光線で強く発光しているのはこの1本だけであることから、微細構造定数 α の探索に有用とされる W^{7+} の $4f^{13}5p^6\ ^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ 遷移による発光線であると考えられる。そのように考えられる理由は以下の3つである。

1. 先に述べたように、これまでに報告されてきた予測値と近い波長であるため。

2. 図3、図4から、以前に報告されている実験結果と価数同定の辻褄が合っており、確かに7価由来の発光線であると言えるため。
3. 図6から、EBITの低密度プラズマ環境では強く発光する7価由来の発光線は1本しかないと言えるため。EBITが生成するのは低密度のプラズマであり励起準位間の遷移は起こりづらく、特に強く発光している発光線は基底準位間の遷移であると考えられるため。 $4f^{14}5s^25p^5$ 準位間でも遷移が起こると考えられるが、準位間のエネルギー差が大きいため発光線の波長が可視領域内に収まらないと予測できる。

遷移波長から求めた微細構造分裂の大きさを表2に示す。本研究でこの発光線を直接観測して価数同定したことによって、先行研究による波長の予測値を検証すると共に、不確かさを小さくすることにも貢献した。

今回の測定によってタングステイオンからの発光線を観測できたため、波長を決定することができた。以下の表3に本実験で初めて観測された発光線の波長を示す。また、極端紫外領域の波長不確かさは全ての発光線で0.02 nmとなったため、表記を省略する。なお、6価の発光線は測定に溝本数300本/mmの回折格子を使用した際には観測できたが1200本/mmの回折格子使用時には観測されなかったため、暫定値として4桁の波長を示す。

表2: 先行研究と他グループの比較結果。このうち、KramidaらとBerengutらは理論計算、Ryabtsevらはトカマクを用いた実験によって得られた極端紫外領域スペクトルの詳細な解析からエネルギー準位を決定し、間接的に導出した値である。

	年	エネルギー [cm ⁻¹]	空気中の波長 [nm]
Kramida[3]	2009	17440 ± 60	573.39 ± 1.97
Berengut[4]	2011	18199	549.98
Ryabtsev[5]	2015	17410 ± 5	574.38 ± 0.16
Mita (本研究) [10]	2017	17402.5 ± 0.9	574.47 ± 0.03

3.4 金を用いた原子番号依存性の研究

多価イオンの中でも、同じ数の電子を持つイオンの系列を等電子系列という。等電子系列の同

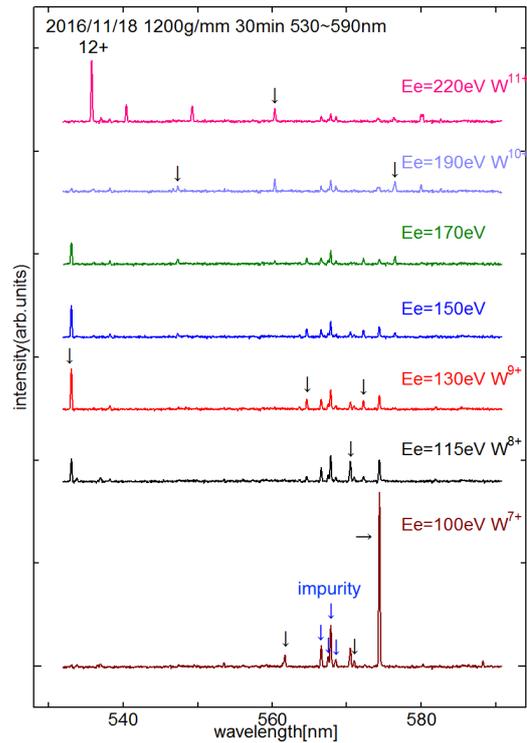


図5: 溝本数1200本の回折格子で取得した波長530~630 nmのタングステイオンのスペクトル

じ遷移の発光線は、原子番号が小さくなるにつれて長波長側へシフトし、原子番号依存性が現れるという特徴がある。よって、等電子系列の研究を行うことで近い原子番号のイオンの発光線の価数や遷移の同定を助けることができる。本研究ではタングステイオン発光線のさらなる遷移同定のために、タングステンよりも原子番号が5つ大きい原子番号79の金の等電子系列イオンを生成し、原子番号依存性の研究を試みた。

実験はタングステンと同様に可視、極端紫外領域の測定を同時に行った。可視領域においては、広い波長域を観測できる溝本数300本/mmの回折格子を用いて測定し、確実に対象の発光線を観測できるようにした。一方で極端紫外領域では、本研究の以前の実験で観測、同定がされているユウロピウム様の16価の発光線が観測できる波長域を測定した。回折格子の溝本数はタングステンの測定と同様に1200本/mmのものを用いた。図7は可視領域、図8は極端紫外領域の測定結果であり、縦軸が発光線の相対強度、横軸が波長を表している。また、測定時の電子ビームエネルギーがそれぞれのスペクトルの右肩または左肩に記載

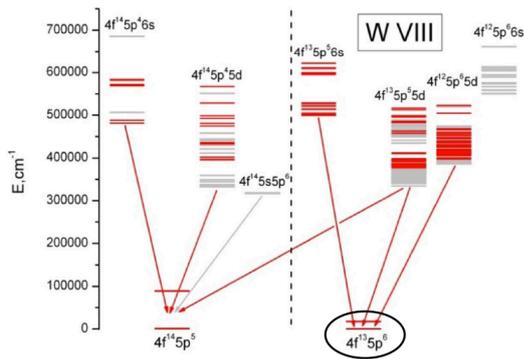


図 6: 溝本数 1200 本の回折格子で取得した波長 530~630 nm のタングステンイオンのスペクトル

表 3: 本研究で初めて観測されたタングステン多価イオンの発光線の波長。極端紫外領域の波長の不確かさは 0.02 nm である。

価数	波長 [nm]				
W ⁶⁺	516.9 (暫定値)				
W ⁷⁺	561.64(5)	571.02(5)	574.47(3)[10]		
W ⁸⁺	431.79(5)	447.14(5)	447.29(5)	570.50(5)	
W ⁹⁺	18.82	18.86	18.97	23.88	409.64(4)
	433.28(4)	437.65(5)	438.68(5)	440.53(5)	481.55(5)
	533.20(6)	564.44(5)	572.28(5)	611.15(6)	645.90(6)
W ¹⁰⁺	19.13	22.98	24.12	387.18(5)	405.73(5)
	419.78(5)	427.82(5)	434.11(5)	446.84(5)	452.41(5)
	467.75(5)	468.23(5)	527.47(6)	547.31(5)	576.47(5)
	608.40(6)				
W ¹¹⁺	18.84	25.77	26.24	26.31	26.37
	452.74(5)	454.62(5)	466.46(5)	470.59(5)	490.72(5)
	502.19(6)	531.35(6)	560.32(5)		
W ¹²⁺	19.37	24.62	25.21	25.40	

されており、さらに支配的に生成されていると考えられる価数も同様に示されている。

まずは極端紫外領域のスペクトルから考察をしていく。図 7 について、電子ビームエネルギー 375 eV のスペクトル中で矢印で示されている発光線は、本研究の以前の実験で観測、同定されている 16 価の発光線である [6]。よってこの実験は以前の実験との良い再現性と一貫性を示していることが分かる。ここから電子ビームエネルギー依存性を考えて価数同定をしていくと、13 価から 16 価の発光線を観測できた。

次に可視領域のスペクトルについて考察をしていく。可視領域では 12 価、13 価の発光線が観測された。図 8 について、電子ビームエネルギー 220 eV のスペクトルの波長 332.6 nm に現れた発光線

が、タングステンの α 変動の探索に有用とされる発光線と同じ遷移である Au¹²⁺ の $4f^{13}5p^6\ ^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ 遷移によるものと考えられる。なぜなら、理論計算で 330 nm 付近に観測される予測されており、その波長と極めて近い値であるためである。さらに原子構造がタングステン 7 価とは変わることから発光強度が弱くなるという予測もされており、それも一致している。この発光線とタングステン 7 価の発光線の波長を比較すると、W⁷⁺ の発光線の方が長波長側に観測されており、原子番号依存性が確認できることから等電子系列の性質を満たしている。しかし金 12 価の発光線は発光強度が非常に小さいため、さらなる実験による検証が必要であると考えられる。

極端紫外領域でも等電子系列の特性を満たす発光線の観測を期待して実験を行ったが、今回は観測されなかった。原子構造がタングステンイオンとは異なっていることが原因であると考えられる。よって原子番号がタングステンに近い他の元素でも等電子系列イオンを生成し、発光線を観測するとより深い原子構造の理解に繋がると考えられる。

本研究で観測された金イオンの発光線の波長を表 4 に示す。可視領域では 1200 本/mm の回折格子を用いた測定を行っていないため、暫定値である。また、極端紫外領域の波長不確かさは 0.02 nm である。

表 4: 本実験で観測された金多価イオンの発光線の波長。可視領域においては暫定値であり、極端紫外領域の不確かさは 0.02 nm である。

価数	波長 [nm]				
Au ¹²⁺	21.63	23.73	332.6	496.7	
Au ¹³⁺	18.66	18.93	19.96	20.31	21.06
	21.46	24.62	24.68	26.42	538.5
Au ¹⁴⁺	18.79	19.27	22.82	23.11	23.17
Au ¹⁵⁺	18.83	19.06	19.81	21.44	
Au ¹⁶⁺	18.78				

4. 結論

ITER のプラズマ診断や α 変動の探索に有用とされるタングステンイオンの可視、極端紫外領域の発光線を観測し、価数同定や波長決定を行い、一

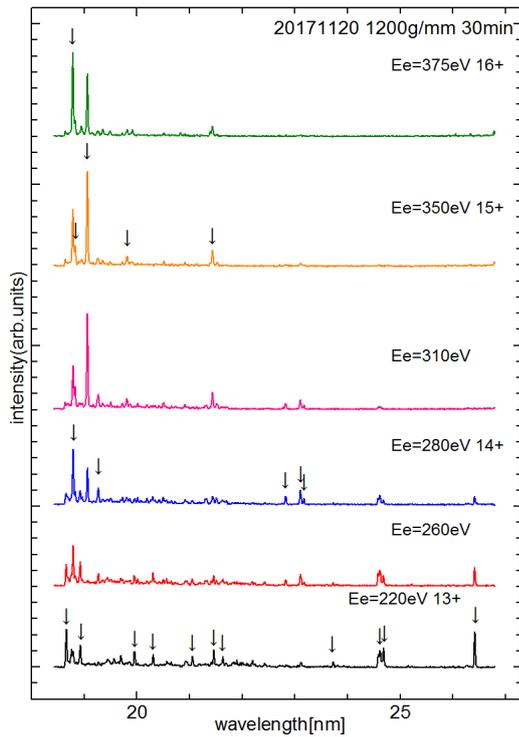


図 7: 溝本数 1200 本/mm の回折格子で取得した波長 18~27 nm の金イオンの極端紫外領域スペクトル

部の発光線の遷移同定を行った。また、今まで理論計算や実験に基づいて間接的に求められていたタングステン7価の $4f^{13}5p^6 \ ^2F_{7/2} - \ ^2F_{5/2}$ 遷移の発光線を直接観測することに初めて成功した。その結果、波長を決定するとともに、これまでに報告されていた波長の予測値を検証し、波長の不確かさを小さくすることもできた。

さらに、原子番号依存性の研究のために金を用いて等電子系列イオンの発光を観測した。その結果、タングステン7価で同定した $4f^{13}5p^6 \ ^2F_{7/2} - \ ^2F_{5/2}$ 遷移と同じ遷移の発光線を観測できた。タングステンイオンのさらなる同定のためには、原子番号の近い他の元素を用いて等電子系列の研究を深めることが有用であると考えられる。

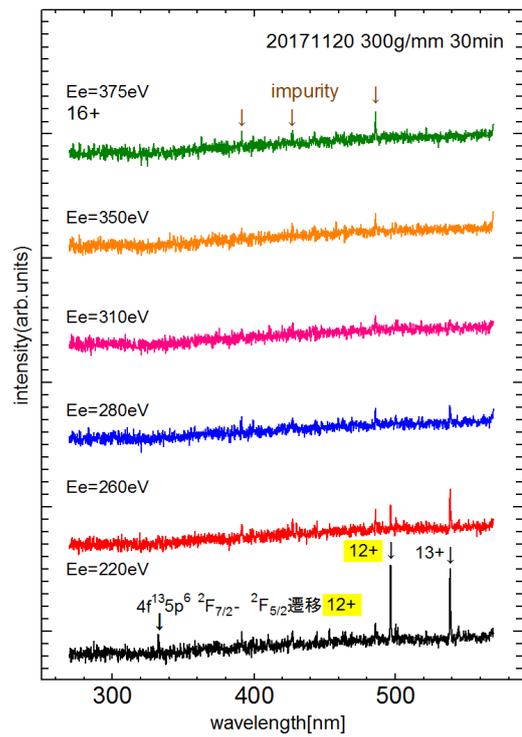


図 8: 溝本数 300 本/mm の回折格子で取得した波長 270~570 nm の金イオンの可視領域スペクトル。電子ビームエネルギー 220 eV のスペクトル中の波長 332.6 nm の発光線が、 Au^{12+} の $4f^{13}5p^6 \ ^2F_{7/2} - \ ^2F_{5/2}$ 遷移による発光であると考えられる。また、電子ビームエネルギー 375 eV のスペクトル中で茶色の矢印で示されている発光線は不純物由来であると考えられる。

参考文献

- [1] <http://www.naka.jaea.go.jp/ITER/index.php>
- [2] T. Oishi *et al.*, *Phys. Scr.* **91**, 025602 (2016)
- [3] J. C. Berengut *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 210802 (2011)
- [4] A. E. Kramida *et al.*, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **95**, 305-474 (2009)
- [5] A. Ryabtsev *et al.*, *Atoms* **3**(3), 273-298 (2015)
- [6] Y. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. A* **92**, 022510 (2015)
- [7] A. Komatsu *et al.*, *Plasma Fusion Res.* **7** 1201158 (2012)
- [8] J. Clementson *et al.*, *Atoms* **3**(3), 407-421 (2015)
- [9] J. Scofield, Ionization Energies, Internal report, LLNL, Livermore, USA
- [10] M. Mita, *et al.*, *Atoms* **5**(1), 13-17 (2017)