

# 対向ターゲット式スパッタ法を用いたTi原子の レーザープラズマ分光計測

小林 慎治

# 目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本論の目的・意義	4
1.3 本論の構成	6
引用文献	9
第2章 理論	11
2.1 まえがき	11
2.2 微細構造におけるゼーマン効果	12
2.2.1 $LS$ および $jj$ 結合に対する $g$ 因子	13
2.2.2 ゼーマン効果によるスペクトルの周波数シフトと選択律	19
2.3 超微細構造について	22
2.3.1 原子核四重極子相互作用について	22
2.3.2 磁気相互作用の理論	28
2.3.3 中間場近似法による超微細構造のゼーマン分裂	29
2.3.4 超微細構造の成分の選択律と相対強度	34
2.4 原子スペクトルにおける同位体効果	35
2.4.1 質量シフト	36
2.4.2 フィールドシフト	38
2.4.3 キングプロット法による同位体効果の解析	40
2.5 第2章のまとめ	41
引用文献	41

第3章 測定システム	43
3.1 チタンサファイアレーザを用いた分光計測システム	46
3.1.1 広帯域近赤外線分光システムへの拡張	49
3.1.2 ファブリペロー共振器の波長特性	54
3.2 飽和吸収分光計測システム	58
3.2.1 光音響光学素子を用いたダブルパス変調法	62
3.3 ノイズ低減法	66
3.3.1 ロックイン検波法によるノイズ低減	67
3.3.2 波形積算法によるノイズ低減	69
3.4 対向ターゲット式スパッタ装置の放電特性	73
3.5 第3章まとめ	79
引用文献	80
第4章 飽和吸収分光法によるTi原子の $g_J$ 因子の解析	83
4.1 まえがき	83
4.2 アルゴン原子ゼーマンスペクトルによる磁場評価	86
4.3 ゼーマンスペクトルの測定と $g_J$ 因子の解析	92
4.3.1 チタン原子のゼーマンスペクトル	92
4.3.2 奇数パリティ電子状態の $g_J$ の解析	98
4.3.3 アルゴン原子のゼーマン分裂による磁場評価の有効性	108
4.4 第4章のまとめ	110
引用文献	110
第5章 飽和吸収分光法によるTi原子の同位体効果の解析	113
5.1 まえがき	113
5.2 同位体シフトとキングプロット解析	114
5.3 Combination Difference 法による同位体効果の解析	129
5.4 電子配置間相互作用を考慮した同位体効果	133
5.5 第5章のまとめ	140

引用文献 . . . . .	140
<b>第 6 章 結論</b>	<b>143</b>
6.1 分光計測システム . . . . .	143
6.2 $g_J$ の決定 . . . . .	144
6.3 同位体シフトの解析 . . . . .	144
6.4 今後の課題・発展 . . . . .	145
引用文献 . . . . .	154

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

### 対向ターゲット式スパッタ法の分光計測への応用

近年のレーザー技術の発展によって、原子・分子のエネルギー状態の解析や物性の解析のために、ドップラー幅を越える高分解能な分光計測が行われている。この分光計測においては、原子固有の性質を観測するために、ガス状の試料を用いる必要がある。融点が1,500 Kを越える金属原子に対して分光計測を行う場合、ホローカソードや平板電極によってプラズマ放電を発生させ、そのプラズマ中のイオンを陰極ターゲット電極に衝突させることにより電極から放出される金属原子を原子供給源として利用する方法がある。スパッタリング現象はプラズマ放電によって発生したイオンが電極に衝突するために生じるが、高感度での分光計測のために、この衝突を効率的に発生させ空間内での金属原子密度をできるだけ高める必要がある。

スパッタ法は機能性材料の薄膜生成のために応用されているが、効率的かつ高速な成膜法としてマグネトロンスパッタ法(MS)や対向ターゲット式スパッタ法(FTS)がある。これらは、高密度プラズマを発生させるために、ターゲット陰極の背面に磁石を配置して、スパッタ時にターゲット表面から放出される2次電子を陰極近傍の空間に閉じ込める構成となっている。スパッタ時に陰極降下部で加速され大きな運動エネルギーを持つ2次電子は磁石から生じた磁力線に沿って運動する。2次電子はこの磁場によって閉じ込められ、効率的にスパッタガスをイオン化させることができる。したがって、MS法やFTS法では、プラズマ密度を高くすることが可能であり、かつ、電極を構成する

原子を大量にスパッタすることができる。特に、対向ターゲット式スパッタ法では、磁場による電子やプラズマの閉じ込め効果が大きいいため、成膜対象となる基板へのイオンの衝突を防ぐことが可能である。この方法では、主に、ガラスやプラスチック基板上への機能性材料の成膜のために有用である。

さらに、スパッタ法では定常的に気体状態になったスパッタ粒子を供給することができる。また、30 mTorr程度の比較的高いスパッタガス圧力のもとでは、ターゲットからスパッタされた粒子はガス原子との衝突を繰り返し、やがてガス原子の速度と同等の速度で運動するようになる。この状態は、熱中性化と呼ばれ、熱中性化した原子は、気体状態の原子と同様に取り扱うことが可能である。したがって、MS源やFTS源は原子分光計測のための金属原子供給源として有用であると考えられる。特に、FTS装置は、ターゲット電極間における磁場分布の均一性がマグネトロンスパッタ法に比べて高いため、磁場中の原子に生じるゼーマン効果などの解析のためにも最適であると考えられる。

## Ti原子における分光計測

マグネトロンスパッタ法や対向ターゲット式スパッタ法は様々な材料の薄膜生成法として用いられている。このプロセスにおいて、基板に入射するスパッタ粒子の特性は生成される薄膜の性質を決定する重要な要因であるため、プラズマへの擾乱が少ない、吸収あるいは発光分光法による計測が行われている。しかし、この方法では計測対象となる原子のさまざまな分光定数が重要になる。特に、TiあるいはTi化合物は機能性薄膜の材料としてさまざまな分野で応用されているという観点からも、Ti原子の分光学的な特性の解析は重要である。

Ti原子の $g_J$ 因子に関する先行研究 Ti原子における基底状態は $3d^24s^2 a^3F_J$   $J = 2, 3, 4$ であり、これは偶数パリティ状態である。また、Ti原子は4つの価電子を有しており、これらのカップリングによって一重項、並びに三重項、および、五重

項状態が形成される。奇数パリティ状態におけるこれらの最低エネルギーは、それぞれ、エネルギー  $22,081.189 \text{ cm}^{-1}$  に存在する  $3d^24s4p z^1D_2$  状態、及び、エネルギー  $19,300 \text{ cm}^{-1}$  辺りに存在する  $3d^24s4p z^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) 状態、エネルギー  $15,900 \text{ cm}^{-1}$  辺りに存在する  $3d^24s4p z^5G_J$  ( $J = 2, 3, 4, 5, 6$ ) 状態である。したがって、これらのエネルギーよりも低く、偶数パリティを有する一重項、並びに三重項、および、五重項状態は、より低い電子状態への緩和が生じにくいいため、準安定状態となる。アメリカ国立標準技術研究所 (NIST)<sup>1</sup>によると、このような条件に該当する準安定状態は35種類あり、 $35,000 \text{ cm}^{-1}$  以下に属する奇数パリティ電子状態は95種類ある。このうち、 $g_J$  因子が実測されていない状態は準安定状態では  $3d^34s b^3P_{1,2}$  および  $3d^34s c^3P_1$ 、奇数パリティ状態については、12種類の電子状態がある。Ti原子を含む多数の原子に対する諸分光定数はNISTによってデータベース化されており、基底状態  $3d^24s^2 a^3F_J$   $J = 2, 3, 4$  に対する  $g_J$  因子は最も高い精度で与えられている。この一方で、他の準安定状態に対する  $g_J$  因子は、おもに1948年頃までにスパーク放電などを用いた発光分光法で King[1] や Babcock<sup>2</sup>、Russell[2]、Moore<sup>2</sup> 等によって独立に決定された値であり、この精度は比較的低い。また、NISTに掲載されている奇数パリティ状態に対する  $g_J$  因子の値は第一原理計算法によって得られた理論値[3]であり、実測値による決定精度は準安定状態のものと同様である。

Ti原子の同位体効果に関する先行研究 原子分光計測において、原子の同位体は異なる共鳴周波数を有する。したがって、吸収あるいは発光スペクトルのライン形状を解析を行う場合、同位体スペクトルのラインポジションは非常に重要な因子である。同位体効果は原子核の質量差や体積差に依存して、共鳴線に寄与する上準位および下準位にエネルギーシフトを生ずる。これらのエネルギーシフトを解析することによって同位体スペクトルの解析は可能である。しかしながら、この解析は複雑な量子力学的な議論

---

<sup>1</sup>National Institute of Standards and Technology

<sup>2</sup>unpublished

を伴うため、同位体効果を理論的に評価することは一般的に困難である。したがって、同位体スペクトルの分光計測は、電子状態の同位体効果を評価するために重要である。

Ti原子に対する同位体スペクトルの分光計測において、過去に報告された遷移を波長領域ごとにまとめたものを Table 1.1 に示す。吸収分光法によって測定可能な Ti 原子の電子遷移は  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$ 、および、 $3d^34s \rightarrow 3d^24s4p$ 、 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$ 、 $3d^34s \rightarrow 3d^34p$  である。この表には比較のために、NIST に掲載されている遷移確率  $A_{ik} > 10^5 \text{ sec}^{-1}$  以上の電子遷移の数を括弧付きの数字で示している。すなわち、 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$  における電子遷移は、波長帯域 400–700 nm で 48 遷移測定可能であるが、このうち 23 遷移について同位体スペクトルが測定されたという事象を表している。特筆すべきは、近赤外線領域において、Ti 原子の同位体スペクトル測定は全く行われていないか又は、報告されていないという点である。

Table 1.1: 過去に報告された Ti 原子の同位体スペクトル

括弧内の数字は NIST に掲載されている電子遷移の数 ( $A_{ik} > 10^5 \text{ sec}^{-1}$  以上) を表している。

Odd Configuration	$3d^24s4p$		$3d^34p$	
Even Configuration	$3d^24s^2$	$3d^34s$	$3d^24s^2$	$3d^34s$
Visible (400 – 700 nm)	23 (48)	1 (37)	3 (12)	6 (70)
Near-Infrared (700 – 1005 nm)	0 (31)	0 (21)	– (0)	0 (6)

## 1.2 本論の目的・意義

本論文では、成膜法に用いられる対向ターゲット式スパッタ源が分光計測用の金属原子供給法として有用であることを示す。この目的のために、波数 9,950–14,380  $\text{cm}^{-1}$  におけるレーザ分光計測システムを構築行い、このシステ



ムを用いて飽和吸収分光法によって対向ターゲット式スパッタプラズマ中の中性チタン原子のゼーマンスペクトルおよび同位体の評価を行う。対向ターゲット式スパッタ内のプラズマにおける中性チタン原子を対象とした分光測定では、チタン原子の5つの安定同位体によるものや、対向ターゲット式スパッタ装置内に設置された永久磁石による磁場の影響により複数のスペクトルが生じる。電子状態と外部磁場の相互作用の基礎理論は、電子角運動量に付随する磁気モーメントと外部磁場とのエネルギー的な配向であり、ゼーマン効果として知られている。外部磁場によって磁気準位の縮退が解け、観測されるスペクトルは複数に分裂する。このような電子状態ごとの磁気的な特性を表す物理定数としてランダウの  $g_J$  因子がある。この  $g_J$  因子は電子状態の磁場での振る舞いを表すだけでなく、その電子状態を特徴づける重要な物理定数である。一般に他の電子状態からの摂動効果がない場合の第一近似において、 $g_J$  因子の導出はベクトルモデルによって得ることが可能である。しかしながら、複数のエネルギー状態が密集するような場合には、他の電子状態からの摂動効果を考慮する必要がある。このような摂動効果は、Ti原子において、偶数パリティを有する基底状態および準安定状態よりも、奇数パリティ状態の方が複雑であることが知られている。この論文の目的の一つは中性チタン原子に対するゼーマンスペクトルを飽和吸収分光法によって測定して、得られたゼーマン分裂幅より奇数パリティ状態の  $g_J$  因子を決定することである。

また、原子スペクトルにおける同位体効果は、原子核の質量と体積に関するものがある。これらの影響によって電子のエネルギーがシフトするために、観測される原子スペクトルは同位体ごとに異なる遷移周波数を示す。これを同位体シフトと呼ぶ。チタン原子に対する同位体スペクトルの測定は、現在に至るまで主に可視光線領域において行われてきた [4, 5, 6, 7, 8]。本研究では近赤外線領域および、その二倍波に当たる紫外線領域におけるチタン原子の同位体スペクトルを測定することである。また、これらの同位体シフトの原因となる質量効果および体積効果を評価する。さらに、本研

究の対象となる電子コンフィグレーション  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$ 、 $3d^24s4p$ 、 $3d^34p$  ごとに系統的な同位体効果の比較を行う。

### 1.3 本論の構成

Fig. 1.1 に本論文の構成を示す。

第2章では、原子スペクトルにおける微細構造のゼーマン効果について解析するために必要な、選択律、線強度、および分裂幅等についての基礎理論をまとめた。また、本研究では超微細構造におけるゼーマン効果を評価するために用いた中間場近似法について詳述した。さらに、光学スペクトルにおける同位体効果の質量効果および体積効果について概説した。光学スペクトルにおける同位体シフトから質量効果および体積効果を評価する方法であるキングプロット法についても解説した。

第3章は、Ti原子を対象とした近赤外線領域の吸収分光計測のために構築した測定システムについて示した。また、チタン原子のドップラーフリースペクトルを得るために用いた飽和吸収分光計測システムを示した。高感度測定のために、光音響光学変調器を用いたダブルパス強度変調方式について言及した。また、信号対雑音比の改善のために用いた波形処理についても示した。さらに、対向ターゲット式スパッタ源をチタン原子供給源として用いる場合の適切な放電条件について述べた。

第4章では、Ti原子のゼーマンスペクトルの解析を行い、電子配置  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  に属する25種類および3種類の電子状態に対する  $g_J$  因子を決定した。さらに、ゼーマン分裂が生じない遷移に対して、そのスペクトル幅から奇数電子状態の  $g_J$  因子を求めた。

第5章では、52本のTi原子の電子遷移に対して同位体シフトの解析を行った。また、奇数同位体  $^{47,49}\text{Ti}$  に生じる超微細構造におけるゼーマン効果を取り除いた非摂動ラインポジションを決定するために、中間場近似法を用いてこれらのライン形状をシミュレーションした。同位体シフトの解析のため

に、キングプロット法を用いて質量シフトおよびフィールドシフトを決定する電子係数  $M_{ik}$  および  $F_{ik}$  を決定した。さらに、偶数電子配置  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  の間の同位体効果における質量効果および体積効果を評価した。また、電子配置間相互作用の解析を行なって、奇数電子配置  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  に属する電子状態間の相互作用を考慮した同位体効果の評価を行った。

第6章は、本論文のまとめとして、各章で得られた結論と成果についてまとめた。また、本研究によって決定したTi原子の  $g_J$  因子や同位体スペクトルのラインポジションなどの基礎データの有用性について、「吸収分光法によるプラズマ状態診断」および「Ti原子の摂動現象の解明」、「天体物理学・原子核物理学分野に対する応用」という観点からまとめた。

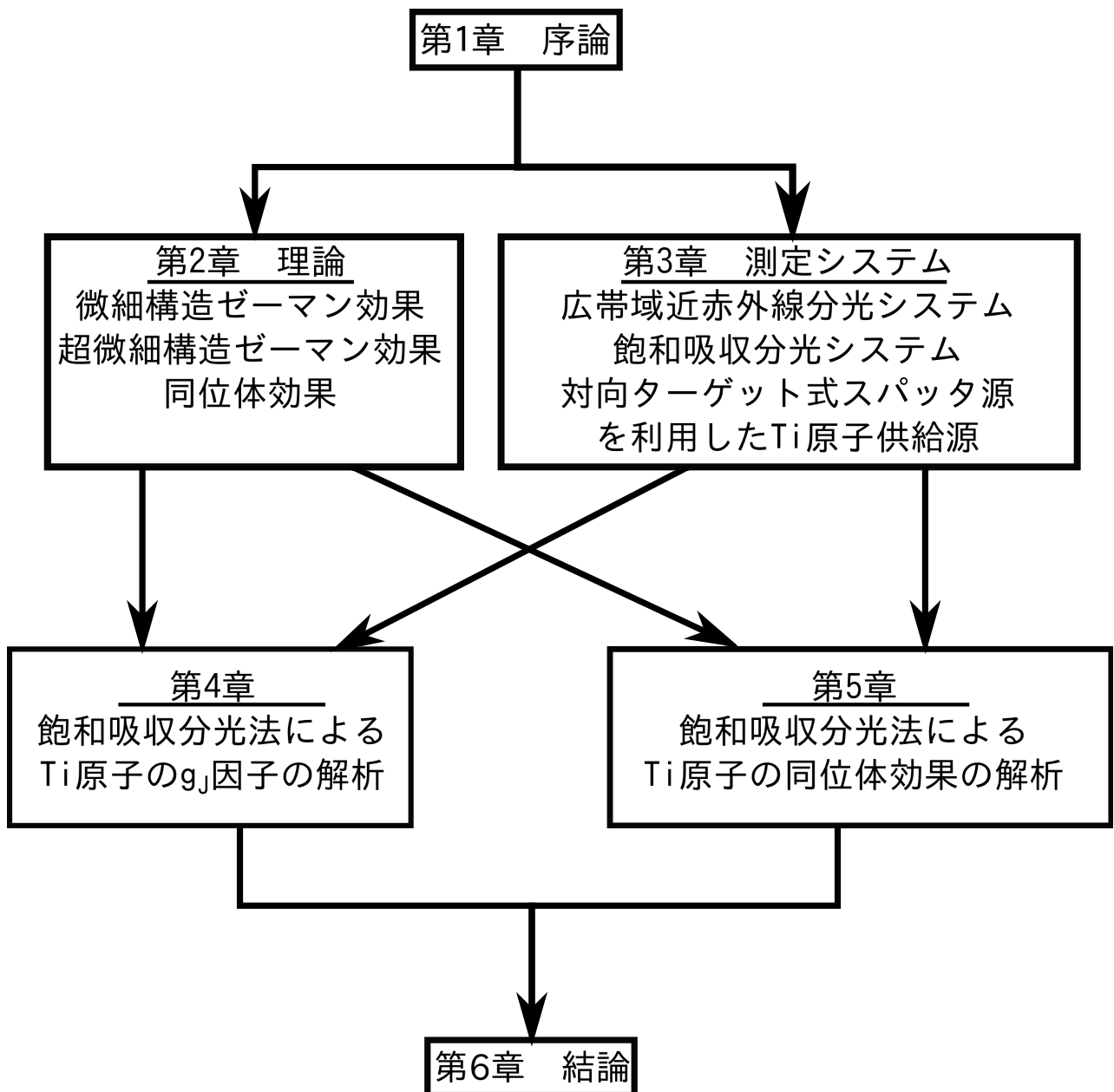


Fig 1.1: 本論の構成

## 引用文献

- [1] Arthur S. King. "The Influence of a Magnetic Field upon the Spark Spectra of Iron and Titanium". (Publications of the Carnegie, Washington, 1912).
- [2] H. N. Russell. "The Arc and Spark Spectra of Titanium". *Astroph. J.*, **66**:347, (1927).
- [3] C. Roth. "Effective interactions for the configuration  $3d^34p + 3d^24s4p + 3d4s^24p$  in the first spectrum of titanium". *Can. J. Chem.*, **60**:469–479, 1982.
- [4] L. Gianfrani, O. Monda, A. Sasso, M. I. Schisano, G. M. Tino, M. Inguscio. "Visible and ultraviolet high resolution spectroscopy of Ti I and Ti II". *Optics Comm.*, **83**(5(6)):300, (1991).
- [5] E. M. Azaroual, P. Luc, R. Vetter. "Isotope shift measurements in titanium I". *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters*, **24**:161–164, (1992).
- [6] B. Furmann, D. Stefańska, A. Krzykowski, A. Jarosz, A. Kajoch. "Isotope shift measurements in titanium I". *Z. Phys. D*, **37**:289–294, (1996).
- [7] P. Luc, R. Vetter, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche. "Isotope shift and hyperfine structure measurements in titanium I". *Z. Phys. D*, **31**:145–148, (1994).
- [8] F. C. Cruz, A. Mirage, J. V. B. Gomide, A. Scalabrin and D. Pereira. "Wavenumber and isotopic shifts of the  $^3P_0 - ^3D_1^O$  transition of titanium". *Optics Comm.*, **106**:59–64, (1994).



## 第2章 理論

### 2.1 まえがき

中性チタン原子は4つの価電子を有している。各々の電子の軌道角運動量  $l$  および電子スピン  $s$  の相互作用によって微細構造エネルギー準位が形成される。 $35,000\text{ cm}^{-1}$  以下のチタン原子のエネルギー準位は  $LS$  カップリングによって表される。また、チタン原子は5つの安定同位体  $^{46-50}\text{Ti}$  がある。このうち、奇数同位体である  $^{47}\text{Ti}$  および  $^{49}\text{Ti}$  は原子核スピン  $I = 5/2$  および  $I = 7/2$  を持っている。すなわち、奇数同位体における電子系の全角運動量  $J$  は原子核スピンの影響によって、エネルギー状態はさらに細分化する。このような電子構造は超微細構造と呼ばれている。したがって、チタン原子に対する分光計測によって3つの偶数同位体における微細構造、2つの奇数同位体における超微細構造の情報が得られる。チタン原子に対して外部磁場が印加された場合、スピン軌道相互作用に起因する微細構造だけではなく、電子-原子核相互作用に起因する超微細構造は複雑にそれらの磁気副準位に分裂する。このエネルギー準位の分裂の機構は、印加される磁場強度と種々の相互作用の大小関係によって異なる。本研究において、印加する磁場は45 mT程度である。この条件では、微細構造のエネルギー準位は  $\langle J, M_J |$  と表される。一方で、原子核との相互作用を含む場合ではエネルギー準位は  $\langle I, M_I; J, M_J |$  と表現される。この場合、超微細構造と磁場相互作用の評価は中間場近似法を用いて行われる。

また、原子核の質量差および体積差は、原子に束縛されている電子状態に対してエネルギーシフトを生じる。したがって、吸収・発光分光スペクトルの

中心周波数は同位体ごとに異なる。このような同位体スペクトルの周波数シフトは同位体シフトと呼ばれている。同位体シフトは、原子核の質量差に起因する質量シフト (Mass Shift) や原子核の体積差に起因するフィールドシフト (Field Shift) の総和効果である。ここでは、これらの基礎理論をまとめる。

## 2.2 微細構造におけるゼーマン効果

軌道角運動量  $L$  とスピン角運動量  $S$  はスピン軌道相互作用により合成され、電子系の全角運動量  $J$  となる。このような原子に対して、外部から弱い磁場が印加されると、磁場の方向に角運動量  $J$  が結合され、 $J$  に起因する磁気モーメント  $\mu_J$  の方向の違いによって、原子のエネルギー状態は分裂する。これはゼーマン効果と呼ばれる。さらに、大きい磁場を印加すると、 $L$  と  $S$  が独立に回転するようになり、この場合、 $J$  は電子状態を表す良い量子数ではなくなる。これはパッシェン-バック効果として知られる [1]。

ここでは、弱い磁場における微細構造のゼーマン効果についてまとめる。さらに、このゼーマン効果によるエネルギー状態の分裂は、 $J$  の磁気モーメント  $\mu_J$  に依存するため、 $J$  の結合様式によって異なる。すなわち、観測対象の原子の電子状態が  $LS$  結合であるか、あるいは  $jj$  結合であるかによって、ゼーマン効果によるエネルギー状態の分裂幅は異なる。この差異は、 $J$  とその磁気モーメントの比である  $g_J$  因子の違いとして与えられる。ここでの議論は、多電子系原子の角運動量の結合様式である  $LS$  および  $jj$  と、並びにその中間的な結合様式である  $JK$  結合における  $g_J$  因子について概説する。また、ゼーマンスペクトルを解析する上で重要になる分裂幅や線強度についてもまとめる。



2.2.1  $LS$  および  $jj$  結合に対する  $g$  因子

軌道角運動量  $L$  と電子スピン  $S$  の相互作用のために、全角運動量  $J$  が生成される。このとき、生成される電子状態  $J$  は、

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (2.1)$$

となる。この電子状態  $J$  に対して、外部磁場が印加された場合、全角運動量  $J$  が磁場と相互作用する (Fig. 2.1)。

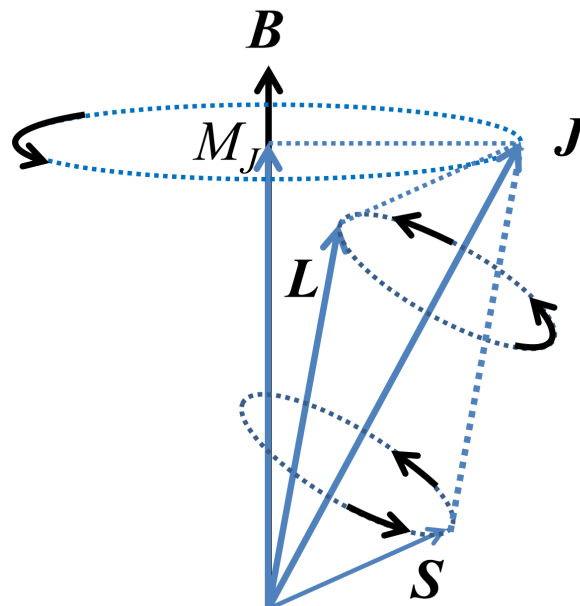


Fig 2.1:  $LS$  結合による  $J$  と外部磁場との相互作用

量子力学によると、全角運動量  $J$  の大きさ  $|J|$  は  $|J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$  と与えられ、この量子数  $J$  は半整数あるいは、整数である。さらに、量子化軸への  $J$  の射影成分  $M_J$  は  $-J \leq M_J \leq +J$  の間の半整数あるいは整数である。原子と磁場の相互作用においては、電子の磁気モーメントが重要な役割を担う。軌道角運動量に対する磁気モーメント  $\mu_L$  と電子スピン角運動量に対する磁気

モーメント  $\mu_S$  は次のように与えられる。

$$\mu_L = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \quad (2.2)$$

$$\mu_S = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (2.3)$$

ここで、 $g_s$  は電子スピンに対する  $g$  因子と呼ばれ、 $g_s \approx 2$  であることが知られている [2]。全角運動量  $\mathbf{J}$  に対応する磁気モーメント  $\mu_J$  は

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \quad (2.4)$$

となる。また、Fig. 2.2 にも示されているように、 $\mu_J$  は  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  に平行ではない。図に示されたベクトルの結合の物理解釈は電子スピン  $\mathbf{S}$  が、電子の軌道回転運動によって誘発される内部磁場の軸まわりを旋回することに対応している。 $\mu_J$  は  $\mathbf{J}$  と平行ではないため、 $\mu_J$  は  $\mathbf{J}$  の方向に対して旋回する。 $\mu_J$  の平均  $\langle \mu_J \rangle$  は  $\mu_J$  の  $\mathbf{J}$  への射影に等しい。これは、

$$\langle \mu_J \rangle = \frac{\mu_J \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} = -\frac{e}{2m_e} \left( \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + g_s \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \quad (2.5)$$

と与えられる。 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  であるから、

$$\begin{aligned} \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} &= \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2] \\ &= \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。さらに、 $\mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$  から

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} &= \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2] \\ &= \frac{1}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] \hbar^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

を得る。以上を Eq. (2.5) に代入することによって、

$$\begin{aligned} \langle \mu_J \rangle &= \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \mu_B \\ &= -g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \end{aligned} \quad (2.8)$$

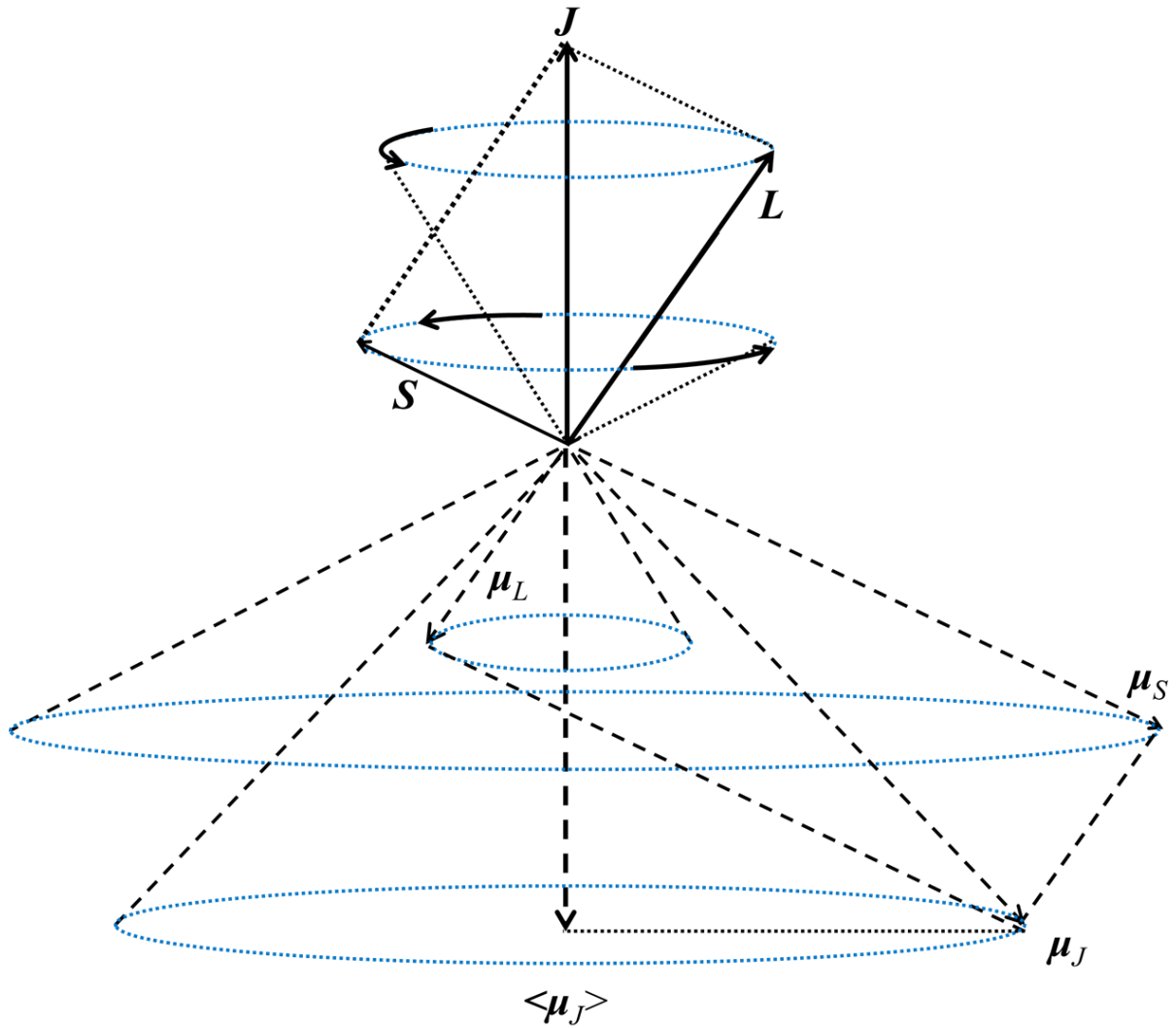


Fig 2.2:  $LS$  結合による  $\mu_J$  と  $\langle \mu_J \rangle$

磁気モーメント  $\mu_J$  が  $J$  を中心に旋回運動して、 $\langle \mu_J \rangle$  が磁場に対して実効的になる。

と与えられる。 $\sqrt{J(J+1)} \rightarrow J$ と近似すれば、

$$\langle \mu_J \rangle = -g_J J \mu_B \quad (2.9)$$

となる。ここで、 $g_J$ はLandéの $g$ 因子と呼ばれ、 $LS$ 結合による $J$ に対しては

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.10)$$

と与えられる。

$jj$ 結合においては、個々の電子の $l$ と $s$ が合成され、それぞれに $j$ が作られる。今、2つの価電子に対する $jj$ 結合を考えると、

$$\boldsymbol{\mu}_1 = g_1 \mu_B \boldsymbol{j}_1, \quad \boldsymbol{\mu}_2 = g_2 \mu_B \boldsymbol{j}_2 \quad (2.11)$$

となる。最後に $j_1$ と $j_2$ が結合され、 $J$ が作られるので、 $jj$ 結合における磁気モーメント $\mu_J$ は、

$$\begin{aligned} \langle \mu_J \rangle &= g_1 \mu_B \frac{\boldsymbol{j}_1 \cdot \boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|} + g_2 \mu_B \frac{\boldsymbol{j}_2 \cdot \boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|} \\ &= \left[ g_1 \frac{\boldsymbol{j}_1 \cdot \boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|} + g_2 \frac{\boldsymbol{j}_2 \cdot \boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|} \right] \mu_B \end{aligned} \quad (2.12)$$

となる。このベクトルモデルを、Fig. 2.3に示す。

$j_1$ 並びに $j_2$ および $J$ の結合状態は一定であり、 $j_2 = J - j_1$ 、 $j_1 = J - j_2$ である。したがって、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}_1 \cdot \boldsymbol{J} &= \frac{1}{2} [\boldsymbol{J}^2 + \boldsymbol{j}_1^2 - \boldsymbol{j}_2^2] = \frac{1}{2} [J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)] \hbar^2 \\ \boldsymbol{j}_2 \cdot \boldsymbol{J} &= \frac{1}{2} [\boldsymbol{J}^2 + \boldsymbol{j}_2^2 - \boldsymbol{j}_1^2] = \frac{1}{2} [J(J+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)] \hbar^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

となるから、結局 $\mu_J$ は

$$\begin{aligned} \langle \mu_J \rangle &= - \left[ g_1 \frac{J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} + g_2 \frac{J(J+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \right] \mu_B \\ &= -g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \end{aligned} \quad (2.14)$$

となる。以上から、 $jj$ 結合における $g$ 因子は次のようになる。

$$g_J = g_1 \frac{J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + g_2 \frac{J(J+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2J(J+1)} \quad (2.15)$$

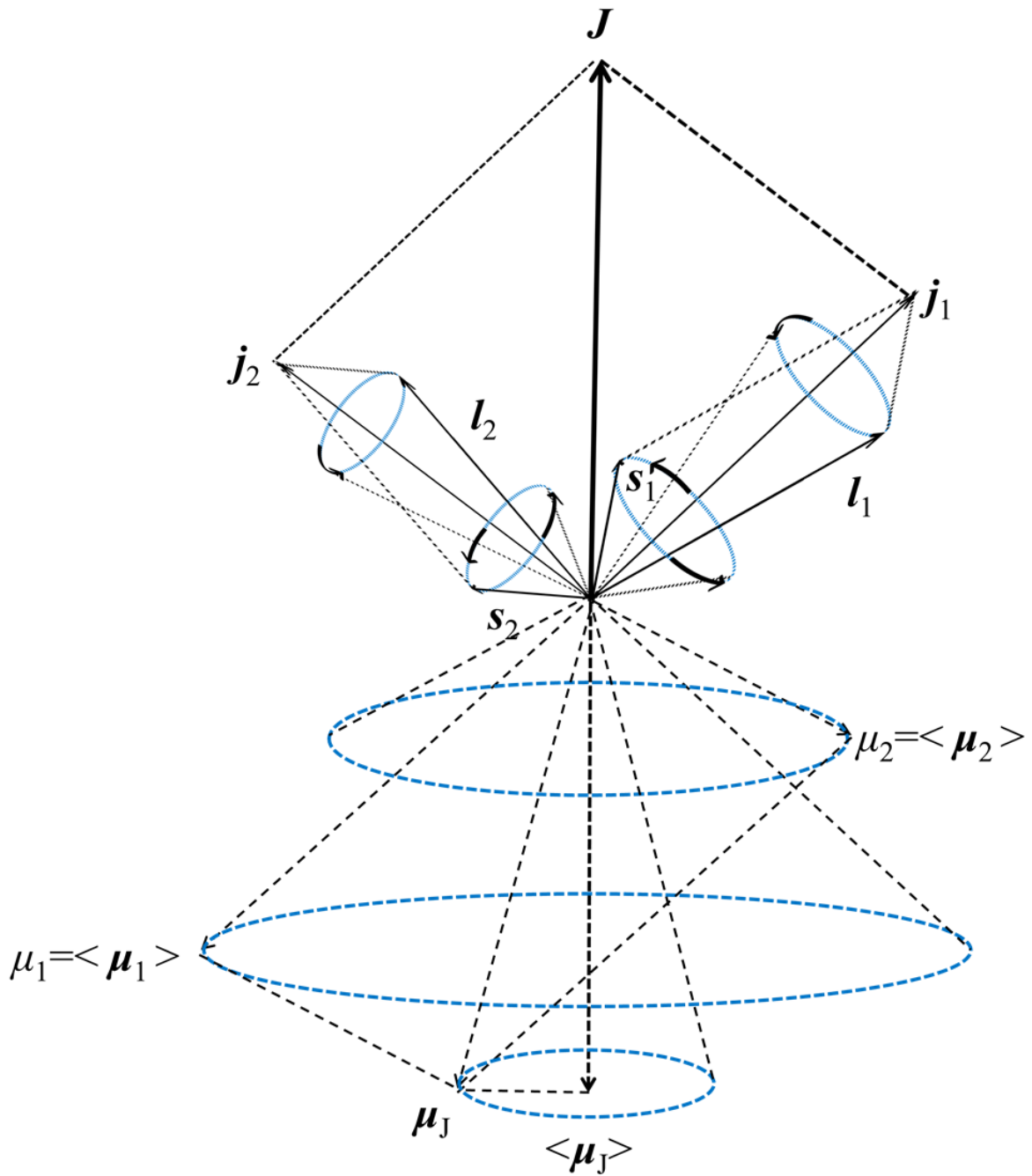


Fig 2.3:  $jj$  結合による  $\mu_J$  と  $\langle \mu_J \rangle$

$\langle \mu_1 \rangle$  や  $\langle \mu_2 \rangle$  の合成磁気モーメント  $\mu_J$  の旋回運動によって生じる  $\langle \mu_J \rangle$  成分が磁場に対して実効的になる。

本研究で取り扱うTi原子の電子配置  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$ ,  $3d^24s4p$ ,  $3d^34p$  に属する電子状態は  $LS$  結合状態によって表すことが可能である。したがって、これらの電子状態に対する  $g_J$  因子は、他の電子状態からの摂動の影響を無視できる場合、Eq. (2.10) となる。

また、本研究では、スパッタガスとして封入されたAr原子のゼーマンスペクトルより磁場強度を評価する。この議論で取り扱う電子状態は、電子配置  $3s^23p^54s$  および  $3s^23p^54p$  に属する。この電子状態は、 $LS$  結合と  $jj$  結合の中間的な結合状態である  $JK$  結合方式によって表される。Ar原子の場合、 $3s^23p^5$  の電子の  $LS$  結合によって  $j$  が形成される。この  $j$  と励起電子である  $4s$  あるいは  $4p$  電子の軌道角運動量  $l$  が相互作用するため、角運動量  $K$  が形成される。さらに、角運動量  $K$  と  $4s$  あるいは  $4p$  電子のスピン角運動量  $s$  の合成によって全角運動量  $J$  が作られる。 $JK$  結合方式において、角運動量  $K$  あるいは全角運動量  $J$  に付随する磁気モーメントは、 $jj$  結合の類推から、次のように表すことが可能である。

$$\langle \mu_K \rangle = g_j \mu_B \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{K}}{|\mathbf{K}|} + \mu_B \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{K}}{|\mathbf{K}|} \quad (2.16)$$

したがって、 $g_K$  因子は、

$$g_K = 1 + (g_j - 1) \frac{K(K+1) + j(j+1) - l(l+1)}{2K(K+1)} \quad (2.17)$$

となる。また、全角運動量  $J$  に付随する磁気モーメントは、

$$\langle \mu_J \rangle = g_K \mu_B \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + g_s \mu_B \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \quad (2.18)$$

であるから、 $JK$  結合方式における  $g_J$  因子は

$$g_J = \frac{g_K [J(J+1) + K(K+1) - s(s+1)] + g_s [J(J+1) + s(s+1) - K(K+1)]}{2J(J+1)} \quad (2.19)$$

と表すことができる。先に述べた通り、Eq. (2.19) もまた、他の電子状態からの摂動の影響が無視できる場合のみ有効である。

## 2.2.2 ゼーマン効果によるスペクトルの周波数シフトと選択律

これまでに示したように、結合方式によって、全角運動量  $J$  の磁気モーメントの大きさは異なる。この磁気モーメント  $\mu_J$  と  $z$  軸方向に引加された外部磁場  $B = [0, 0, B]$  との相互作用エネルギーは

$$E = \mu_J \cdot B = g_J \mu_B M_J B \quad (2.20)$$

と表される。

これによりゼーマン効果による外場が無い場合の中心周波数  $\nu_0$  からのスペクトルの周波数シフト  $\Delta\nu$  は、エネルギーを周波数単位で表すと、

$$\Delta\nu = E' - E'' = (g'_J - g''_J) \mu_B M''_J B \quad \text{for } \Delta M_J = (M'_J - M''_J) = 0 \quad (2.21)$$

$$\Delta\nu = E' - E'' = [(g'_J - g''_J) M''_J \pm g'_J] \mu_B B \quad \text{for } \Delta M_J = \pm 1 \quad (2.22)$$

となる。励起状態を表すパラメータにシングルプライム、基底状態を表すパラメータにダブルプライムを付けることとする。また、磁気準位  $M_J$  間の電子遷移に対する選択律は観測光の偏光状態と印加された外部磁場の方向によって異なる。Fig. 2.4 およ Fig. 2.5 は対向ターゲット式スパッタセルを例として、入射レーザー光の直線偏光の傾きと磁場の方向が平行、あるいは垂直に入射される場合を模式的に示している。それぞれの条件下において、磁気準位間の選択律は次のようになる。すなわち、Fig. 2.4 に示すような平行磁場条件において、 $\Delta M_J = 0$  である。ただし、上準位の  $J$  と下準位の  $J$  が等しい遷移  $J \rightarrow J$  の場合、 $M_J = 0 \rightarrow 0$  は禁止遷移である。一方で、Fig. 2.5 垂直磁場条件において許容遷移は  $M_J = \pm 1$  である。

微細構造におけるゼーマンスペクトルの相対強度は次のように与えられている [1]。これは、 $J$  の結合方式によらず、量子数  $M_J$  と  $J$  に依存する。

$J \Rightarrow J$

$$M_J \Rightarrow M_J \pm 1 \quad I_{MJ} = A(J \pm M_J + 1)(J \mp M_J) \quad (2.23)$$

$$M_J \Rightarrow M_J \quad I_{MJ} = 4AM_J^2 \quad (2.24)$$

$J \Rightarrow J + 1$

$$M_J \Rightarrow M_J \pm 1 \quad I_{MJ} = B(J \pm M_J + 1)(J \pm M_J + 2) \quad (2.25)$$

$$M_J \Rightarrow M_J \quad I_{MJ} = B(J + M_J + 1)(J - M_J + 1) \quad (2.26)$$

ここで、係数  $A$  と  $B$  はそれぞれのゼーマンスペクトルの和が 1 になるように、決められる規格化定数である。



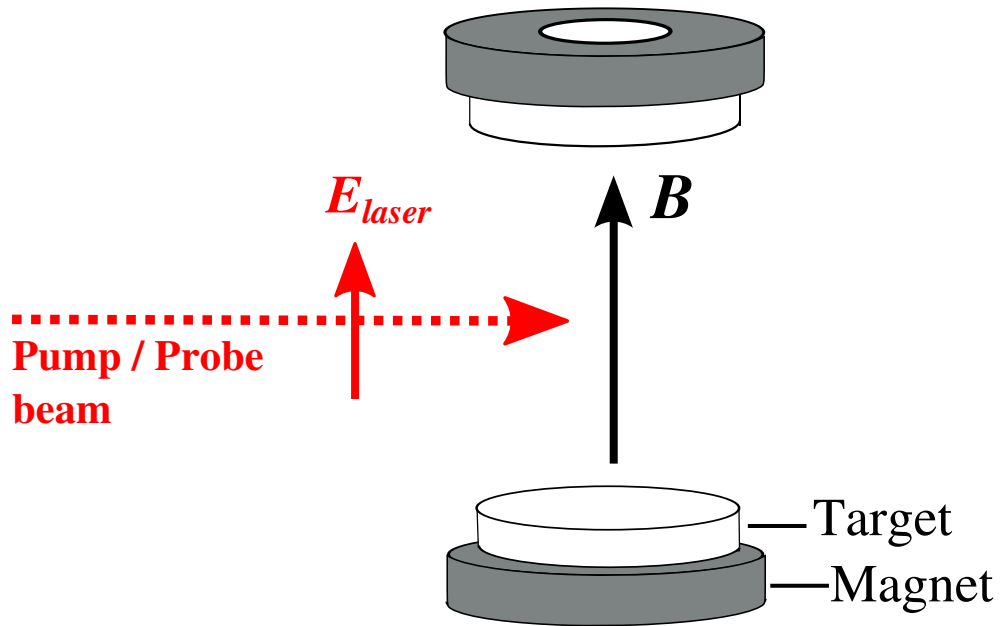
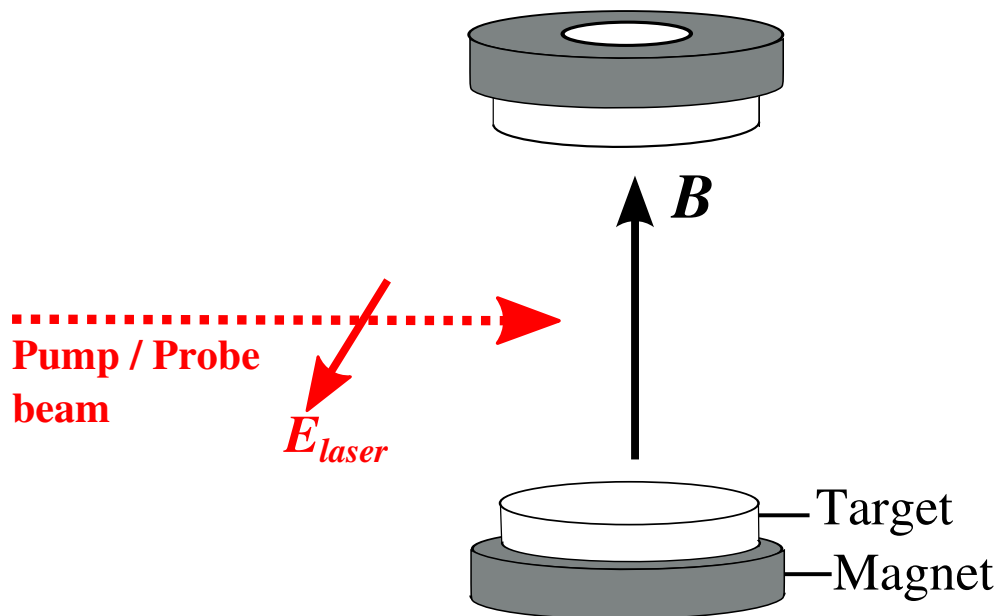


Fig 2.4: 直線偏光が磁場と平行

選択律  $\Delta M_J = 0$  に従う。ただし、 $J \rightarrow J$  遷移では  $M_J = 0 \rightarrow 0$  は禁止遷移である。

Fig 2.5: 直線偏光が磁場と垂直 (選択律  $\Delta M_J = \pm 1$  に従う)

## 2.3 超微細構造について

中性チタン原子の奇数同位体  $^{47}\text{Ti}$  および  $^{49}\text{Ti}$  は原子核スピンの影響によって、偶数同位体のエネルギー準位構造に比べて、そのエネルギー準位は複雑になる。これは、原子核の自転運動によって発生する核磁気モーメントおよび電気四重極子モーメントと電子系が相互作用するために生じる。また、外部から磁場が印加された場合、エネルギー準位構造はさらに複雑になる。このような原子に対する分光スペクトルは、非常に複雑になるため、これらのエネルギー準位構造の解析が必要である。以下では Walter Gordy らによって執筆された "Microwave Molecular Spectroscopy" [3] の内容を用いて説明することとする。

### 2.3.1 原子核四重極子相互作用について

核四重極子相互作用は、核の四重極子モーメントを与える核電荷の非球対称分布と、非球対称な電子電荷によって生じる原子核における電場勾配が原因となる。核電荷や電子電荷が球対称であるとき、このような効果は観測されない。この相互作用のために原子核において電場勾配の方向に並んでいる原子核のスピンモーメントに捻れトルクを生じる。このトルクのために、スピンモーメントは電場の勾配の方向に旋回する。気体状態の原子においては、原子核における電場勾配は原子の電子状態に依存する。したがって、核四重極子相互作用の大きさはそれぞれの電子系の全角運動量  $J$  で異なり、原子のエネルギー状態に対して超微細構造をもたらす。

初めに核外の電荷から生じる静電ポテンシャル  $V$  を伴う原子核電荷の古典的な相互作用エネルギーを考える。原子核の中心に原点を置くデカルト座標  $XYZ$  上の点  $(X, Y, Z)$  におけるポテンシャルを  $V(X, Y, Z)$  とすると、原子核の有限の大きさのために、電気エネルギーは次のように表される。

$$E = \int \rho_n V d\tau_n \quad (2.27)$$

ここで、 $\rho_n = \rho(X, Y, Z)$  は体積素  $d\tau_n = dXdYdZ$  における原子核電荷密度である。また、積分は原子核体積全体で行われる。電荷密度  $\rho_n$  は原子核の至るところで均一であるとする。上の積分を実行するために、ポテンシャル  $V$  をテーラー展開する。

$$\begin{aligned} V = & V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_0 X_n + \left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_0 Y_n + \left(\frac{\partial V}{\partial Z}\right)_0 Z_n \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_0 X_n^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2}\right)_0 Y_n^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_0 Z_n^2 \\ & + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Y}\right)_0 X_n Y_n + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y \partial Z}\right)_0 Y_n Z_n + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Z}\right)_0 X_n Z_n \cdots \end{aligned} \quad (2.28)$$

ここで、 $V_0$  は原点におけるポテンシャルであり、 $X_n = \Delta X, Y_n = \Delta Y, Z_n = \Delta Z$  のことで原子核における体積素  $d\tau_n$  の座標位置を表す。Eq. (2.28) を Eq. (2.27) に代入すると、第1項は

$$E_0 = V_0 \int \rho_n d\tau_n \quad (2.29)$$

となるが、これは、原子核の方向に依存しない、通常の単極子相互作用である。次の項は双極子についての項であり、

$$E_d = \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_0 \int X_n \rho_n d\tau_n + \left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_0 \int Y_n \rho_n d\tau_n + \left(\frac{\partial V}{\partial Z}\right)_0 \int Z_n \rho_n d\tau_n = 0 \quad (2.30)$$

である。右辺が零となるのは、 $\rho(X, Y, Z)$  が対称な関数であり、積分の正と負の部分が互いに打ち消しあうためである。これは、原子核が電気双極子モーメントを持たないということに対応する。次の項は四重極子相互作用を表す。

$$\begin{aligned} E_Q = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_0 \int X_n^2 \rho_n d\tau_n + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2}\right)_0 \int Y_n^2 \rho_n d\tau_n \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_0 \int Z_n^2 \rho_n d\tau_n + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Y}\right)_0 \int X_n Y_n \rho_n d\tau_n \\ & + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y \partial Z}\right)_0 \int Y_n Z_n \rho_n d\tau_n + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z \partial X}\right)_0 \int Z_n X_n \rho_n d\tau_n \end{aligned} \quad (2.31)$$

ここで、スピン軸  $I$  を  $z$  軸とした原子核座標  $xyz$  を用いることにする。 $x, y, z$  は主軸であるから、非対角成分は零となる。さらに、動径成分を  $R_n^2 = x_n^2 + y_n^2 + z_n^2$  とすると、

$$\int \rho_n x_n^2 d\tau_n = \int \rho_n y_n^2 d\tau_n = \frac{1}{2} \int \rho_n (x_n^2 + y_n^2) d\tau_n = \frac{1}{2} \int \rho_n (R_n^2 - z_n^2) d\tau_n \quad (2.32)$$

であるから、Eq. (2.31) は

$$E_Q = \frac{1}{4} \left[ \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 \right] \int \rho_n (R_n^2 - z_n^2) d\tau_n + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \int \rho_n z_n^2 d\tau_n \quad (2.33)$$

となる。ここでは電子の原子核への貫入は無視する。すなわち、電場勾配を与える電荷は原子核の内部では零であるとする、ラプラス方程式  $\nabla^2 V = 0$  が成り立つ。よって

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 = - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \quad (2.34)$$

であるから、上の Eq. (2.33) に代入すると

$$E_Q = \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \int \rho_n (3z_n^2 - R_n^2) d\tau_n \quad (2.35)$$

となる。ここで、上の式において

$$\frac{1}{e} \int \rho_n (3z_n^2 - R_n^2) d\tau_n \equiv Q^* \quad (2.36)$$

は原子核固有の値であり、核四重極子モーメントと呼ばれる。それゆえ

$$E_Q = \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 e Q^* \quad (2.37)$$

と表される。この古典的な表式において、スピン軸は  $z$  軸に沿っている。 $Q^*$  は球対称からの原子核の形の偏りを表す。すなわち、Fig. 2.6 に示すように、正の  $Q^*$  は原子核がスピン軸に沿って伸ばされることを示し、負の  $Q^*$  はスピン軸に対して押しつぶされるような形になることを表している。球対称な原子核に対しては  $Q^*$  は零である。

以上までは、電子-原子核の電気四重極子相互作用に対する古典的なモデルである。この古典モデルに基づいて、電気四重極子相互作用に対する量子力学的なハミルトニアン演算子を導出する。

まず、電子系の角運動量  $J$  と原子核スピン  $I$  に対するベクトルモデルを示す。外場のない原子に対して、核スピン  $I$  は電子系の角運動量  $J$  と結合して

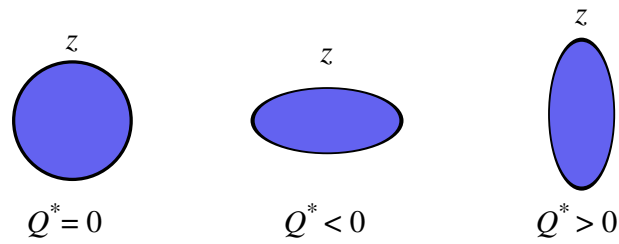


Fig 2.6: 四重極子モーメント  $Q^*$  の符号とそのイメージ

$F$  を作る。ベクトルモデルにおいて、 $J$  と  $I$  は、Fig. 2.7 に示すように、 $F$  について旋回している。このとき、生成される電子状態  $F$  は

$$F = I + J, I + J - 1, \dots, |I - J| \quad (2.38)$$

となる。原子核と結合した全角運動量は  $J$  ではなく  $F$  で表される。この電子状態は  $F, M_F, J$ , および  $I$  を用いて表される。

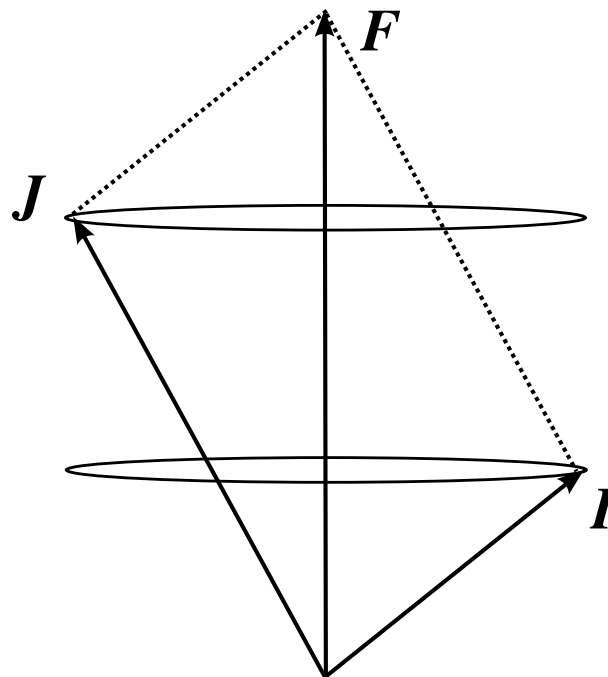


Fig 2.7: 核スピン  $I$  と角運動量  $J$  のベクトルモデル

電気四重極子相互作用演算子を導出するために、古典的な四重極子相互

作用の表式 Eq. (2.31) を再び考える。以下のように、演算を行うと

$$\begin{aligned}
E_Q = & \frac{1}{6} \left[ \left( \frac{\partial^2 V}{\partial X^2} \right)_0 \int (3X_n^2 - R_n^2) \rho_n d\tau_n + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right)_0 \int (3Y_n^2 - R_n^2) d\tau_n \right. \\
& + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_0 \int (3Z_n^2 - R_n^2) \rho_n d\tau_n + 6 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Y} \right)_0 \int X_n Y_n \rho_n d\tau_n \\
& + 6 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Z} \right)_0 \int X_n Z_n \rho_n d\tau_n + 6 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Y \partial Z} \right)_0 \int Y_n Z_n \rho_n d\tau_n \left. \right] \\
& + \frac{1}{6} \left[ \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \right] \int \rho_n R_n^2 d\tau_n
\end{aligned} \quad (2.39)$$

となる。前にも述べた理由により、ラプラス方程式  $\nabla^2 V = 0$  は核内で成り立つので、右辺最後の項は無視できる。残りの項は次のように和の形でまとめる。

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=X,Y,Z} Q_{ij} V'_{ij} \quad (2.40)$$

となる。ここで、 $V_{ij} = -\nabla E_{ij}$  であり、添字は電場勾配の異方性を考慮するために用いた。さらに  $Q$  は四重極子モーメントである。四重極子相互作用エネルギーを量子力学的演算子に拡張する。電子と原子核間の相互作用ポテンシャルは

$$V = \sum_k e \left( \frac{1}{R_e} \right)_k \quad (2.41)$$

と表現できる。ここで、 $(1/R_e)_k$  は  $k$  番目の電子と原子核の間の距離であり、和は  $V$  に寄与する全ての電子が対象となる。この  $V$  の値を  $V_{ij}$  に代入する。

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} \left( \frac{1}{R} \right) = \frac{\partial^2}{\partial X^2} (X^2 + Y^2 + Z^2)^{-1/2} = \left( \frac{3X^2 - R^2}{R^5} \right) \quad (2.42)$$

であるから

$$V_{XX} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial X^2} \right)_0 = e \sum_k \left\langle \left( \frac{1}{R_e^3} \right)_k \right\rangle \left\langle \left[ 3 \left( \frac{X_e}{R_e} \right)^2 - 1 \right]_k \right\rangle \quad (2.43)$$

となる。ここで、 $\langle \rangle$  は電子軌道全体での平均を表している。上の式は係数  $C_k$  を用いることで次のようになる。

$$V_{XX} = \sum_k C_k \left\langle \left( \frac{3X_e^2}{R_e^2} - 1 \right)_k \right\rangle \quad (2.44)$$

ただし、

$$C_k = e \left\langle \left( \frac{1}{R_e^3} \right)_k \right\rangle \quad (2.45)$$

である。電子の角運動量  $J$  が作る電場勾配は、 $J$  の成分と同様に、空間固定軸に沿って分解される。したがって、 $J$  についての回転によって  $J$  に垂直な電場勾配の成分は平均化され、勾配に対する  $J$  の軸対称性を作る。Eq. (2.44) から

$$\hat{V}_{XX} = C \left( 3 \frac{J_X^2}{J^2} - 1 \right) \quad (2.46)$$

を得る。ここで、 $C$  は比例定数であり、電子全体の電子分布に依存している。 $\hbar$  を単位として、 $J^2$  の固有値は  $J(J+1)$  であるから、Eq. (2.46) は次のように表せる。

$$\hat{V}_{XX} = \frac{C}{J(J+1)} \left( 3J_X^2 - J(J+1) \right) \quad (2.47)$$

$V_{YY}$  と  $V_{ZZ}$  は同様である。成分の演算子は交換しないから、クロス積の項に類似した演算子是对称であると考えられる。例えば

$$V_{XY} = \sum_k C_k \left\langle \left( 3 \frac{X_e Y_e}{R_e^2} \right)_k \right\rangle \quad (2.48)$$

となる。よって演算子は

$$\hat{V}_{XY} = \frac{C}{J(J+1)} \left( 3 \frac{J_X J_Y + J_Y J_X}{2} \right) \quad (2.49)$$

となる。結合係数  $q_J$  を

$$q_J \equiv \langle J, J | V_{ZZ} | J, J \rangle = \frac{C}{J(J+1)} \left[ 3J^2 - J(J+1) \right] \quad (2.50)$$

と定義することによって、比例定数  $C$  は

$$C = \frac{J+1}{2J-1} q_J \quad (2.51)$$

となる。したがって

$$\hat{V}_{ZZ} = \frac{q_J}{J(2J-1)} \left[ 3J_Z^2 - J(J+1) \right] \quad (2.52)$$

となる。電場勾配の各要素についての一般表式は

$$-\hat{\nabla}E_{ij} = \hat{V}_{ij} = \frac{q_J}{J(2J-1)} \left[ 3 \frac{J_i J_j + J_j J_i}{2} - \delta_{ij} \mathbf{J}^2 \right] \quad (2.53)$$

となる。ここで、 $i, j = X, Y, Z$  であり、 $\delta_{ij}$  は、クロネッカーのデルタであり、 $i = j$  のとき  $\delta_{ij} = 1$ 、 $i \neq j$  のとき  $\delta_{ij} = 0$  である。

核四重極子の各成分  $Q_{ij}$  はスピン軸に対して回転対称性を持っているため、 $V_{ij}$  と同様に扱える。核四重極子演算子は

$$\hat{Q}_{ij} = C_n \left( 3 \frac{I_i I_j + I_j I_i}{2} - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right) \quad (2.54)$$

となる。ここで、 $C_n$  は  $M_I = I$  のときの  $Q$  の定義から評価される比例定数である。それゆえ

$$eQ \equiv \langle I, I | Q_{ZZ} | I, I \rangle = C_n \langle I, I | 3I_Z^2 - I(I+1) | I, I \rangle = C_n [3I^2 - I(I+1)] \quad (2.55)$$

となる。それゆえ

$$C_n = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad (2.56)$$

となり、

$$\hat{Q}_{ij} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left( 3 \frac{I_i I_j + I_j I_i}{2} - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right) \quad (2.57)$$

となる。

Eq. (2.53) と Eq. (2.57) を Eq. (2.40) に代入することによって四重極子相互作用のハミルトニアンを得る。

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{1}{6} \frac{eQq_J}{J(2J-1)I(2I-1)} \sum_{i,j=X,Y,Z} \left( 3 \frac{I_i I_j + I_j I_i}{2} - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right) \left( 3 \frac{J_i J_j + J_j J_i}{2} - \delta_{ij} \mathbf{J}^2 \right) \quad (2.58)$$

原子の電気四重極子の解析において、 $eQq_J$  は  $B_J$  と表される。

### 2.3.2 磁気相互作用の理論

古典的な磁場と磁気双極子相互作用エネルギーは

$$\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (2.59)$$



と与えられている。これを電子-原子核相互作用における磁気双極子相互作用に適用する場合、双極子モーメントは核磁気モーメントであり、場  $H$  は電子の回転運動が生成する磁場である。核スピン  $I$  を持つ原子核に付随する磁気モーメントは

$$\mu_I = g_I \beta_I I \quad (2.60)$$

であり、 $\beta_I = e\hbar/2m_p$  は核磁子、 $g_I$  は原子核の  $g$  因子である。 $\mu_I$  と電子系との相互作用が小さい場合、 $J$  は良い量子数として考えることが可能である。この場合、電子の回転  $J$  は  $I$  のスピンに比べて十分速いため、 $\mu_I$  の  $J$  に垂直な成分は平均化されてしまう。したがって、 $\mu_I$  は  $J$  に沿う磁場

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \langle H_J \rangle \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} = \frac{\langle H_J \rangle \mathbf{J}}{[J(J+1)]^{1/2}} \quad (2.61)$$

と相互作用する。上の2式を Eq. (2.59) に代入すると1次近似に対する表式

$$\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{g_I \beta_I \langle H_I \rangle}{[J(J+1)]^{1/2}} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (2.62)$$

を得る。電子の回転によって生じる磁場は電子状態  $J$  ごとに異なる。上の式において、電子が生成する磁場強度を含んだ因子を  $A_J$  とすると、ハミルトニアン演算子は

$$\hat{\mathcal{H}}_M = A_J \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (2.63)$$

となる。原子の磁気双極子効果の解析において、係数  $A_J$  は核磁気相互作用定数と呼ばれている。

### 2.3.3 中間場近似法による超微細構造のゼーマン分裂

量子力学において、系のある電子状態  $\psi$  はその系の他の電子状態  $\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$  の線形結合によって表すことが可能である。

$$\psi_i = \sum_n c_n^{(i)} \psi_n^{(i)} \quad (2.64)$$

ここで、係数  $c_n$  は、展開係数であり、この意味は、状態  $\psi$  における  $\{\psi_n\}$  成分の割合の大きさを表している。系のハミルトニアンを  $\mathcal{H}$  とすると、この系のエネルギーは、

$$\sum_i \sum_k \langle \psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \psi_k \rangle = \sum_n \sum_m c_n^{(i)*} c_m^{(k)} \langle \psi_n^{(i)} | \hat{\mathcal{H}} | \psi_m^{(k)} \rangle \quad (2.65)$$

となる。この式の左辺は

$$\sum_i \sum_k \langle \psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \psi_k \rangle = \sum_i \sum_k E_{i,k} \delta_{i,k} \quad (2.66)$$

と表される。ここで、 $\delta_{i,k}$  はクロネッカーのデルタであり、 $i = k$  のとき、 $\delta_{i,k} = 1$  となり、それ以外は零となる。したがって、Eq. (2.65) は

$$\sum_i \sum_k E_{i,k} \delta_{i,k} = \sum_{i,n} \sum_{k,m} c_n^{(i)*} c_m^{(k)} \langle \psi_n | \hat{\mathcal{H}} | \psi_m \rangle \quad (2.67)$$

となり、Eq. (2.67) の左辺は対角行列を表しており、右辺は非対角行列  $\sum_{i,n} \sum_{k,m} \langle \psi_n | \hat{\mathcal{H}} | \psi_m \rangle = [H]$  が、行列  $[C]$  によって対角化されることを表している。行列形式によって Eq. (2.67) を表現し直すと、

$$[E] = [C]^\dagger [H] [C] \quad (2.68)$$

となる。ゼーマン効果による超微細構造の磁気準位の計算において、このハミルトニアン  $\hat{\mathcal{H}}$  は、Eq. (2.63) で示された超微細構造の磁気双極子効果  $\hat{\mathcal{H}}_A$  と Eq. (2.58) で与えられた電気四重極子効果  $\hat{\mathcal{H}}_{eQq}$  および、外部磁場との相互作用に対するハミルトニアン  $\hat{\mathcal{H}}_G$  の和で表される。

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_A + \hat{\mathcal{H}}_{eQq} + \hat{\mathcal{H}}_G \quad (2.69)$$

外部から印加される磁場強度が中程度である場合、電子状態は  $\langle I, M_I; J, M_J |$  となる。行列要素  $\langle I, M_I; J, M_J | \hat{\mathcal{H}} | I, M_I; J, M_J \rangle$  はそれぞれ

対角項:

$$\begin{aligned} \langle I'', M_I''; J'', M_J'' | \hat{\mathcal{H}}_{HFS}^G | I', M_I'; J', M_J' \rangle &= \mu_B (g_J M_J + g_I M_I) B_Z + A_J (M_I M_J) \\ &+ \frac{1}{4} \frac{B_J}{J(2J-1)I(2I-1)} \left( I(I+1) - 3M_I^2 \right) \left( J(J+1) - 3M_J^2 \right) \end{aligned} \quad (2.70)$$

非対角項:

$$\begin{aligned}
& \langle I'', M_I''; J'', M_J'' | \hat{\mathcal{H}}_{HFS}^G | I', M_I'; J', M_J' \rangle \quad (2.71) \\
&= \left[ \frac{A_J}{2} \sqrt{[I(I+1) - M_I(M_I \pm 1)][J(J+1) - M_J(M_J \mp 1)]} \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{4} \frac{B_J}{2J(2J-1)I(2I-1)} (2M_I \pm 1)(2M_J \mp 1) \right. \\
&\quad \times [I(I+1) - M_I(M_I \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J+1) - M_J(M_J \mp 1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{I'', I' \pm 1} \delta_{J'', J' \mp 1} \\
&\quad \left. + \frac{3}{4} \frac{B_J}{2J(2J-1)I(2I-1)} [I(I+1) - M_I(M_I \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [I(I+1) - (M_I \pm 1)(M_I \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \right. \\
&\quad \left. \times [J(J+1) - M_J(M_J \mp 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J+1) - (M_J \mp 1)(M_J \mp 2)]^{\frac{1}{2}} \delta_{I'', I' \pm 2} \delta_{J'', J' \mp 2} \right]. \quad (2.72)
\end{aligned}$$

と与えられる。これによると、対角化すべき行列は実対称行列で与えられることがわかる。

今回、実対称行列に対する数値計算による対角化の方法として Jacobi 法を適用した。また、収束条件は次のように与えている。

$$\text{Max} \left( \sum_{i \neq j} A_{ij} \right) \leq \frac{\langle \sum_i A_{ii} \rangle}{100000} \quad (2.73)$$

ここで、 $\text{Max}(X_i)$  は  $\{X_i\}$  のうちの最大値を表し、 $\langle X \rangle$  は  $X$  の平均値を表す。

$^{47}\text{Ti}$  原子における電子状態  $a^3F_3$  の超微細構造の磁気準位分裂の外部磁場の依存性について理論計算を行った結果を Fig. 2.8 に示す。横軸  $B$  はチタン原子に対して外部から印加した磁場の強度である。また、超微細構造定数は  $A_J = -85.70330$  MHz、 $B_J = 25.700$  MHz を用いて [4]、 $g_J$  因子は 0.666 [5] を用いた。 $B = 0$  において、電子状態は  $F = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2$  で分裂していることがわかる。磁場強度が上昇すると、 $F$  はその磁気準位  $M_F$  で更に分裂している。今回の解析においては、状態は  $\langle I, M_I; J, M_J |$  によって表される中間状態にある。これらの量子数が、状態を表す良い量子数であるのは、 $I$  と  $J$  の相互作用が外部磁場との相互作用に比べて大きい場合である。ところが、これらの相互作用の大きさを表す磁気双極子定数  $A_J$  と電気四重極子定数  $B_J$  は、 $^{47}\text{Ti}$  の  $a^3F_3$  状態に対して、 $A_J = -85.70330$  MHz、 $B_J = 25.700$  MHz と与えられている [4]。一方で、磁場との相互作用エネルギーは  $\mu_B(g_J M_J + g_I M_I) B$  と与え

られる。このため、 $\langle I, M_I; J, M_J |$  が状態の表現として良いのは、せいぜい、磁場が 50 mT 程度までであると考えられる。

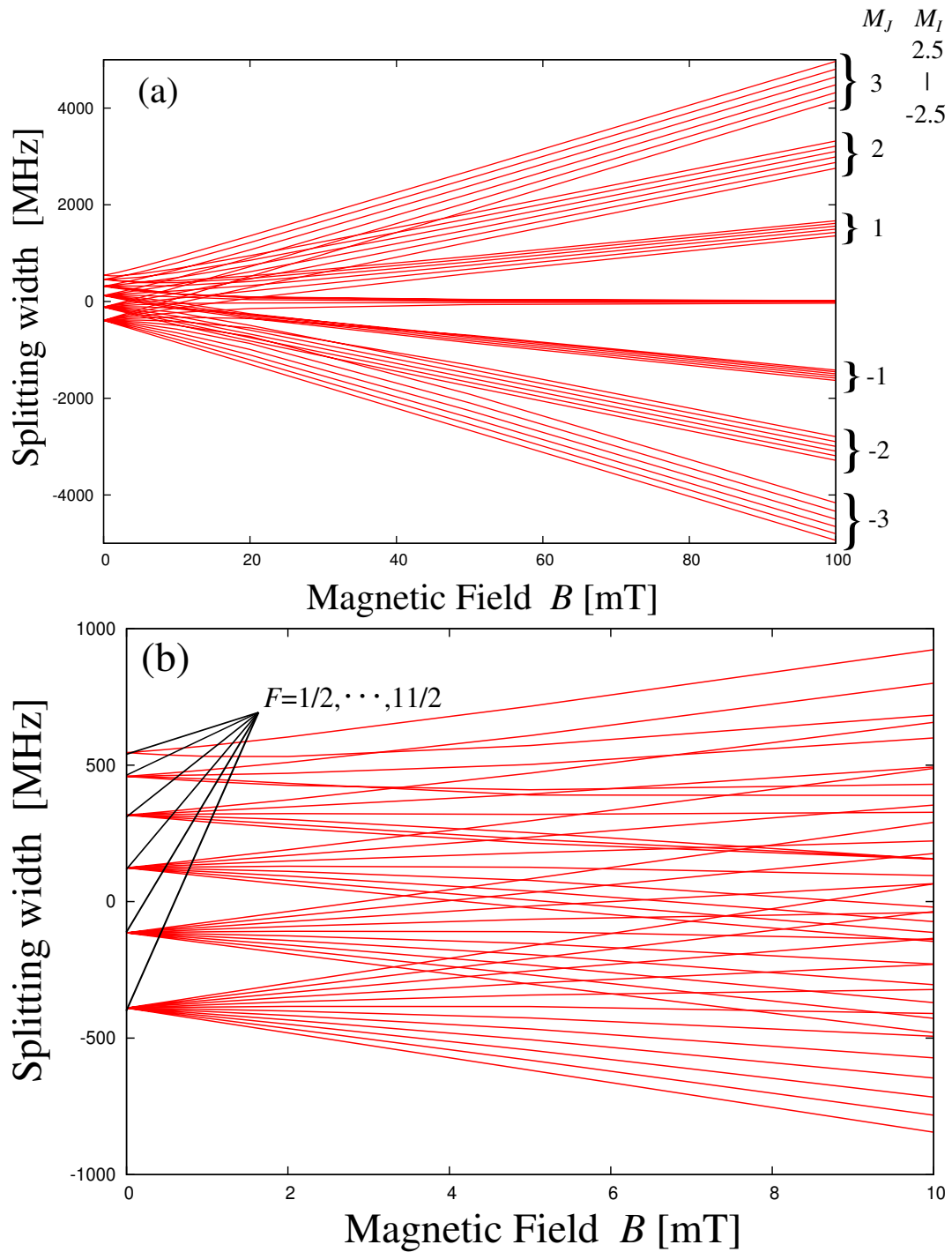


Fig 2.8:  $^{47}\text{Ti}$  原子における  $a^3F_3$  の磁場依存性 (a) とその拡大図 (b)

$B = 0$  mT においては超微細構造  $F$  は  $1/2, \dots, 11/2$  であるが、 $B$  の増加に伴って磁気準位に分裂する。(  $A_J = -85.70330$  MHz,  $B_J = 25.700$  MHz,  $g_J = 1.08323$  )

### 2.3.4 超微細構造の成分の選択律と相対強度

飽和吸収分光法によって得られるスペクトルの形状は上で示したように、異なる電子状態の超微細構造の磁気準位  $M_F$  の間の遷移によって形作られる。超微細構造間の選択律は次のように与えられる。

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad (\text{but } F = 0 \nrightarrow F = 0) \quad (2.74)$$

また、磁気準位間の選択律を Table 2.1 にまとめる。

Table 2.1: 直線偏光と磁場方向に対する超微細ゼーマン準位間の選択律

Orientation of			
Line. Polar.	Basis Function	Selection Rule	Component
$\perp$ to $\mathbf{B}$	$\langle F, M_F  $	$\Delta M_F = \pm 1$	$\sigma$ components
	$\langle I, M_I; J, M_J  $	$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta M_J = \pm 1,$ $\Delta I = 0, \Delta M_I = 0$	$\sigma$ components
$\parallel$ to $\mathbf{B}$	$\langle F, M_F  $	$\Delta M_F = 0$	$\pi$ components
	$\langle I, M_I; J, M_J  $	$\Delta J = 0, \pm 1,$ $\Delta M_J = 0 (M_J = 0 \nrightarrow 0 \text{ for } \Delta J = 0),$ $\Delta I = 0, \Delta M_I = 0$	$\sigma$ components

さらに、これらの相対強度は

$$I \approx \sum_{M_F, M'_F} |\langle J', I', F', M'_F | \boldsymbol{\mu} | J, I, F, M_F \rangle|^2 \quad (2.75)$$

となるが、電子状態  $|J, M_J, I, M_I\rangle$  によって表されるような中間磁場において、超微細構造を表す波動関数は、

$$\psi(J, I, F, M_F) = \sum_{M_J} C(J, I, F; M_J, M_I, M_F) \psi(J, M_J) \phi(I, M_I) \quad (2.76)$$

となる。ここで、展開係数は Clebsh-Gordon 係数であり、 $\psi(J, M_J)$  と  $\phi(I, M_I)$  は非摂動電子状態と核スピン関数である。双極子は核スピン関数  $\phi(I, M_I)$  に独立である。したがって、中間磁場において Eq. (2.75) は

$$I \approx \sum_{M_I, M_I', M_J, M_J'} |C(J', I, F'; M_J', M_I, M_F')|^2 |C(J, I, F; M_J, M_I, M_F)|^2 \times |\langle J', M_J' | \boldsymbol{\mu} | J, M_J \rangle|^2 \quad (2.77)$$

となる。上の式において  $|\langle J', M_J' | \boldsymbol{\mu} | J, M_J \rangle|^2$  は Eq. (2.24)–(2.26) と等しい。また、係数  $C$  は Eq. (2.68) に示されている直交行列の対応する要素である。

## 2.4 原子スペクトルにおける同位体効果

電子エネルギー状態における原子核の効果は、前節で述べた原子核の電子の間の電気および磁気モーメント効果だけでなく、原子核の質量と体積の大きさに起因するレベルシフトがある。このような原子核の質量と体積に起因するレベルシフトはそれぞれ、質量シフト (Mass Shift, MS) およびフィールドシフト (Field Shift, FS) と呼ばれている。また、質量シフトは通常質量シフト (Normal Mass Shift, NMS) と特定質量シフト (Specific Mass Shift, SMS) が含まれている。前者は原子核の質量の差から生じ、原子核の質量を用いて簡単に評価することが可能である。これに対して、SMS は複数の電子同士の運動の相関を含んでおり、これを理論的に評価することは困難である。

同位体シフトにおける MS および FS の大小関係は、原子の質量によって異なる。比較的質量数が小さい原子における同位体シフトは、MS の効果が支配的になる。これは、軽い原子では同位体間での原子核の質量の変化が大きく影響するためである。一方で、質量数が大きい原子に対する同位体シフトは、FS の効果が支配的になる。比較的質量数が小さい中性チタン原子の場合、Wei-Guo Jin らによって報告された紫外線領域にある遷移  $a^3F_J \rightarrow y^3F_J$  における同位体シフト [4] を例にすると、 $^{50}\text{Ti}$  および  $^{48}\text{Ti}$  の同位体スペクトルの周波数間隔は、NMS は  $\sim 340$  MHz、SMS は  $760 - 830$  MHz、FS は  $50$

MHz 程度である。したがって、FS の効果は MS の効果に比べて小さいことがわかる。分光学的に与えられるスペクトルの同位体シフトは、原子核の差異による電子エネルギー状態の変化に起因する。したがって、ここでは、原子核の質量効果および体積効果と電子状態との関係についてまとめる。また、観測された同位体スペクトルの周波数間隔を用いることによって FS や MS など大きさを評価することが可能である。これはキングプロット解析法と呼ばれている。この解析手法について要約する。なお、ここで示す議論は W. H. King によって執筆された "Isotope Shifts in Atomic Spectra" [6] を引用した。

### 2.4.1 質量シフト

最も基本的なエネルギー準位  $E_n^{(0)}$  は、ボーア原子モデルによって次のように与えられる。

$$E_n^{(0)} = -hR \frac{1}{n^2} \quad (2.78)$$

ここで、 $n$  は量子数であり、 $R = \alpha^2 m m_e c / 2h$  はリドベルグ定数である。この導出において、原子核の質量は無限大で、その大きさは無限小であると仮定している。ここに、有限の原子核の質量  $M_A$  を考慮する。換算質量

$$\mu = m_e \frac{M_A}{m_e + M_A} \quad (2.79)$$

を用いることによって、エネルギー準位は

$$E_n = E_n^{(0)} \left(1 - \frac{m_e}{m_e + M_A}\right) \sim E_n^{(0)} \left(1 - \frac{m_e}{M_A}\right) \quad (2.80)$$

となる。ここで、 $M_A$  は質量数  $A$  の原子核質量である。また、近似は電子の質量に比べて原子核の質量が極めて大きいことを考慮した。右辺の第二項  $-E_n^{(0)} \frac{m_e}{M_A}$  は原子核との相対運動エネルギーと考えることができる。さらに、多電子系原子における電子状態に対して原子核質量の導入を行う場合、電子-原子核の相対運動だけでなく、電子-電子同士の相対運動を考慮する必要があるため、複雑になる。原子を構成する全ての電子と原子核が多電子原



子系として存在するためには、多電子原子系の全エネルギー  $E$  と個々の電子の運動エネルギーの総和  $K$  は力学的平衡になる必要がある。すなわち、 $E = -K$  となる。また、運動量保存則によって原子核の運動量  $P$  は個々の電子の運動量  $p_i$  の総和に等しい。したがって、原子核質量を多電子原子系のエネルギー状態に考慮した場合のレベルシフトは次のように与えられる。

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\Delta K = -\frac{P^2}{2M_A} \\ &= -\frac{m_e}{M_A} \frac{1}{2m_e} \left( \sum_i p_i \right)^2 \\ &= -\frac{m_e}{M_A} \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{m_e} \right]\end{aligned}\quad (2.81)$$

ここで、 $p_i$  は  $i$  番目の電子の運動量である。最後の等式における第一項は、Eq. (2.80) における  $-E_n^{(0)} \frac{m_e}{M_A}$  に等しく、通常質量シフト (Normal Mass Shift, NMS) と呼ばれている。また、第二項は特定質量シフト (Specific Mass Shift, SMS) と呼ばれており、電子同士の相対運動によって生じるエネルギーシフトである。そして、質量効果によるエネルギーシフトの大きさは電子状態ごとに異なる。また、Eq.(2.81) から明らかなように、質量効果によるエネルギー準位のシフトは原子核の質量  $M_A$  の逆数に比例している。すなわち、電子状態  $i$  において、同位体  $A$  のエネルギーレベルのシフトは

$$\Delta E_i^{(A)} = \frac{M_i^{NMS}}{M_A} + \frac{M_i^{SMS}}{M_A}\quad (2.82)$$

となる。ここで、 $M_i^{NMS}$  および  $M_i^{SMS}$  は電子状態  $i$  における質量効果によるレベルシフトの大きさを決定する因子である。同位体  $A$  における電子遷移  $i \rightarrow k$  の周波数はそれぞれのレベルシフトの差に対応する。

$$\begin{aligned}\Delta \nu_{ik}^{(A)} &= \Delta E_k^A - \Delta E_i^A \\ &= \frac{1}{M_A} \cdot (M_k^{NMS} - M_i^{NMS}) + \frac{1}{M_A} \cdot (M_k^{SMS} - M_i^{SMS})\end{aligned}\quad (2.83)$$

さらに、同位体  $A$  および  $A'$  に対するスペクトルの周波数間隔  $\Delta \nu_{ik}^{(A', A)}$  は

$$\begin{aligned}
\Delta\nu_{ik}^{(A', A)} &= \Delta\nu_{ik}^{(A')} - \Delta\nu_{ik}^{(A)} \\
&= \frac{1}{M'_{A'}} \cdot (M_k^{NMS} - M_i^{NMS}) + \frac{1}{M'_{A'}} \cdot (M_k^{SMS} - M_i^{SMS}) \\
&\quad - \frac{1}{M_A} \cdot (M_k^{NMS} - M_i^{NMS}) + \frac{1}{M_A} \cdot (M_k^{SMS} - M_i^{SMS}) \\
&= \frac{M_A - M_{A'}}{M_{A'}M_A} \cdot M_{ik}^{NMS} + \frac{M_A - M_{A'}}{M_{A'}M_A} \cdot M_{ik}^{SMS}
\end{aligned} \tag{2.84}$$

となる。

## 2.4.2 フィールドシフト

フィールドシフト (Field Shift, FS) は原子核の体積効果から生ずる同位体シフトである。電子が原子核に透過する場合 [6]、原子核の遮蔽効果のために静電ポテンシャルは  $1/r$  と異なる性質を示す。このために電子に対する静電力は小さくなり、電子のエネルギーは上昇する。FSを定量的に評価するために、球対象な波動関数である  $s$  電子と任意の電荷分布  $\rho(r)$  を持つ原子核との間の静電相互作用を考える。この系の静電相互作用  $E$  は核電荷分布  $\rho(r)$  と電子によって誘発される電位ポテンシャル  $V(r)$  を用いて次のようになる。

$$E = \int \rho(r)V(r)d^3r \tag{2.85}$$

原子核の電荷分布が零となるような原子電荷半径  $R_1$  を定義する。すなわち。  $r > R_1$  では、  $\rho(R_1) = 0$  である。原子核における電荷密度が一定であるとすると、古典電磁気学において、静電ポテンシャル  $V$  は次のように表すことができる。

$$V = \frac{3Q}{2} \frac{1}{R_1^3} \left( R_1^2 - \frac{r^2}{3} \right) \tag{2.86}$$

ここでは、CGS 静電単位系を用いている。また、  $Q$  は電荷量である。上の式の係数を次のように変形する。

$$\frac{3Q}{2} \frac{1}{R_1^3} = 2\pi \frac{Q}{4\pi R_1^3/3} \tag{2.87}$$

これは、単位体積あたりの電荷密度によって静電ポテンシャル  $V$  を表現することに相当する。この表式を原子核-電子系に用いる場合、静電ポテンシャルの発生源となる電荷は原子核に透過する電子であり、 $e|\Psi(0)|^2$  と表すことができる。すなわち、 $r < R_1$  という条件下において

$$V = 2\pi e|\Psi(0)|^2 \left( R_1^2 - \frac{r^2}{3} \right) \quad (2.88)$$

となる。原子核外では  $\rho = 0$  であるから、Eq. (2.85) における積分は原子核の内側で行われる。

$$\begin{aligned} E &= \int_{|r| < R_1} \rho(\mathbf{r}) \cdot \left[ -2\pi e|\Psi(0)|^2 \left( R_1^2 - \frac{r^2}{3} \right) \right] d^3\mathbf{r} \\ &= V(0) \int_{|r| < R_1} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{2\pi e}{3} |\Psi(0)|^2 \int_{|r| < R_1} r^2 \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.89)$$

ここで、 $V(0) \equiv -2\pi e|\Psi(0)|^2 R_1^2$  である。また、 $\int_{|r| < R_1} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$  は原子核の総電荷量  $Ze$  に等しく、 $\int_{|r| < R_1} r^2 \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$  は原子核電荷半径の二乗平均と  $Ze$  の積  $Ze \langle r^2 \rangle$  に等しい。したがって、

$$E = ZeV(0) + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.90)$$

と表現できる。第一項は点状の原子核と電子の相互作用を表している。第二項は原子核のサイズを考慮した場合の補正である。したがって、同位体効果において重要になるのは第二項である。明らかに、FSによるレベルシフトは平均原子核電荷半径  $\langle r^2 \rangle$  に比例しており、それ以外の係数は原子核の大きさに対して独立である。すなわち、

$$\begin{aligned} E_i^{(A)} &= \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\Psi(0)_i|^2 \langle r^2 \rangle^{(A)} \\ &= F_i \langle r^2 \rangle^{(A)} \end{aligned} \quad (2.91)$$

とすることが可能である。ここで、 $F_i$  は体積効果による電子状態  $i$  のレベルシフトの大きさを決定する因子である。また、光学スペクトル上に生じる周波数シフトは、電子遷移に寄与する上準位および下準位の体積効果によるレベルシフトの差である。同位体  $A$  における電子状態  $i$  から  $k$  状態への遷

移に対する光学スペクトルの遷移周波数  $\Delta\nu_{ik}^{(A)}$  は

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{ik}^{(A)FS} &= E_k^{(A)} - E_i^{(A)} \\ &= F_k \langle r^2 \rangle^{(A)} - F_i \langle r^2 \rangle^{(A)} \\ &= F_{ik} \langle r^2 \rangle^{(A)}\end{aligned}\quad (2.92)$$

となる。したがって、電子遷移  $i \rightarrow k$  における同位体  $A$  と  $A'$  の光学スペクトルの周波数間隔は

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{ik}^{(A', A)FS} &= \Delta\nu_{ik}^{(A')FS} - \Delta\nu_{ik}^{(A)FS} \\ &= F_{ik} \langle r^2 \rangle^{(A')} - F_{ik} \langle r^2 \rangle^{(A)} \\ &= F_{ik} \delta \langle r^2 \rangle^{(A', A)}\end{aligned}\quad (2.93)$$

となる。ここで、 $\delta \langle r^2 \rangle^{(A', A)} = \langle r^2 \rangle^{(A')} - \langle r^2 \rangle^{(A)}$  は原子核電荷半径の二乗平均値の同位体  $A'$  および  $A$  の差である。

### 2.4.3 キングプロット法による同位体効果の解析

吸収あるいは発光スペクトルで観測される電子遷移  $i \rightarrow k$  における同位体  $A$  および  $A'$  のスペクトルシフト  $\Delta\nu_{ik}^{(A', A)Obs}$  は、原子核の質量効果および体積効果による同位体シフトの総和の結果である。Eq. (2.84) および Eq. (2.93) を用いることで次のように表すことが可能である。

$$\Delta\nu_{ik}^{(A', A)Obs} = F_{ik} \delta \langle r^2 \rangle^{(A', A)} + (M_{ik}^{NMS} + M_{ik}^{SMS}) \cdot \frac{M_A - M_{A'}}{M_{A'} M_A} \quad (2.94)$$

もし、 $\delta \langle r^2 \rangle^{(A', A)}$  が既知であるならば、同位体シフトから FS や SMS などの因子を決定することが可能である。さまざま原子に対する核電荷半径のデータは I. Angeli らによって報告されている [7]。また、中性チタン原子に対する  $\delta \langle r^2 \rangle^{(A', A)}$  は、Yu P. Gangrsky らによって報告されている [8]。

## 2.5 第2章のまとめ

本章では、磁場中の原子スペクトルに対する基礎的な理論である微細構造のゼーマン効果と、超微細構造およびそれらのゼーマン効果、さらに、同位体効果についてまとめた。超微細構造および同位体効果は電子-原子核における相互作用に起因するものである。特に、超微細構造については Walter Gordy らによって執筆された”Microwave Molecular Spectroscopy”[3]の内容を用いて、電気四重極子および、磁気双極子相互作用に対して古典的な取り扱いから、それらのハミルトニアン演算子の導出について示した。これらの結果を用いて、例として $^{47}\text{Ti}$ の電子状態 $a^3F_3$ に対する超微細構造のゼーマン分裂について中間場近似法を用いて数値解析を行った。この解析方法は、飽和吸収分光法によって測定した $^{47}\text{Ti}$ および $^{49}\text{Ti}$ のラインプロファイルに適用可能である。

## 引用文献

- [1] Harvey Elliott White. ”Introduction to atomic spectra”. (McGraw-Hill, New York, 1934).
- [2] B. Odom, D. Hanneke, B. D’Urso, and G. Gabrielse. ”New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron”. *Phys. Rev. Lett.*, PRL,**97**:030801, 2006.
- [3] Walter Gordy, Robert L. Cook. ”Microwave Molecular Spectra”. (Interscience Publishers, New York, 1970).
- [4] Wei-Guo Jin, Y. Nemoto, T. Ninowa. ”Hyperfine Structure and Isotope Shift in Ti I by UV Laser Spectroscopy”. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**(No. 9):094301, 2009.
- [5] E. Stachowska . ”Fine structure analysis of the even parity configuration system in Ti I”. *Z. Phys. D*, **42**:33–43, 1997.

- [6] W. H. King. "Isotope Shifts in Atomic Spectra". (Plenum, New York, 1984).
- [7] I. Angeli, K. P. Marinova. "Table of experimental nuclear ground state charge radii: An update". *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **99**:69–95, (2013).
- [8] Yu P Gangrsky, K P Marinova, and S G Zemlyanoi. "*J* dependences of the isotope shifts in Ti I  $3d^24s^2a^3P$  and  $3d^34py^3D^O$  terms". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**:957–964, 1995.

## 第3章 測定システム

中性チタン原子の電子遷移は波長 300 nm 帯の紫外線領域から 1200 nm 帯の近赤外線領域の広い領域で生じる。レーザー光源の発展を背景に、1990 年代では中性チタン原子のサブドップラー分光は、色素レーザーを用いて可視光線領域で頻繁に行われていた。しかしながら、近赤外線領域あるいはその二倍波に対応する紫外線 400-450 nm 領域におけるスペクトル計測は十分に行われていない。前者の高分解能レーザー光源として、GaAs 半導体レーザーやチタンサファイアレーザーなどがある。このようなレーザー光源は、色素レーザーに比べて運用が比較的簡便である。GaAs 半導体レーザーの発振帯域幅は数十 GHz 程度であり、広い近赤外線帯域を系統的に計測を行うためには、発振帯域が異なる複数のレーザーを用意する必要がある。これに対してチタンサファイアレーザーは、典型値として波長 700-1000 nm 帯域をカバーすることが可能である。一方で、半導体レーザーは注入電流に対して強度変調を施すことで、数十 kHz 以上の周波数変調されたレーザー光を得ることが容易であるが、チタンサファイアレーザーにおいては、直接変調するには、機械的な制約によりせいぜい数十 Hz 程度となる。このため、高感度分光計測のために半導体レーザーがしばしば用いられてきた。しかしながら、近年では非線形光学結晶を用いた光アクティブデバイスによる外部変調法によって、チタンサファイアレーザーを用いても高い周波数で変調を施すことが可能になった。また、最近では、紫外線光を連続発振する半導体レーザーが開発されたが、分光計測を目的とした場合、400-450 nm 帯の領域において絶対周波数測定のための標準スペクトルが十分ではない。この場合、チタンサファイアレーザー近赤外線光源の第二高調波を SHG (Second Harmonic Generator) を用いて発振させ、周波数測定

は基本波である近赤外線光を用いる方法が有用である。以上のことを考慮して、チタンサファイアレーザを用いた近赤外線領域およびSHGを挿入することで、400–450 nm領域の紫外線領域の分光システムを構築するに至った。

まず、始めに、同位体スペクトルやゼーマンスペクトルの測定のため、飽和吸収分光計測システムを構築した。この分光システムの構築にあたり、三つの課題を挙げた。第一の課題は、分光システムの絶対周波数の決定精度である。これは光波長計の絶対周波数誤差に依存し、今回用いた波長計 (WS6-200, Highfinesse 社製) の絶対精度はカタログ値で 200 MHz である。チタン原子のドップラー幅は FWHM で、近赤外線領域における吸収に対して室温で約 630 MHz であり、飽和吸収分光スペクトル幅は数 MHz 程度であるから、飽和吸収分光スペクトルの測定において絶対周波数の測定精度を改善する必要がある。この問題への対処法として、今回、Rb 原子や Cs 原子の二光子吸収スペクトルによる波長計の較正を行った。これらの二光子吸収スペクトルは周波数確度  $2 \times 10^{-10}$ [1] で決定されている。この場合、高確度で決定されている原子スペクトルが観測される周波数帯域と数百 nm 離れた周波数領域においてもこの周波数較正はサブドップラースペクトルの測定においては有効であるという利点がある [2]。

第二の課題は飽和吸収分光スペクトルにおける信号対雑音比の向上である。本研究の課題である、チタン原子の同位体スペクトルの強度は同位体の天然存在比に比例しており、 $^{48}\text{Ti}$  以外の強度は比較的小さい。 $^{46-50}\text{Ti}$  の安定同位体に対してそれぞれの天然存在比は、8.25%, および 7.44%, 73.72%, 5.41%, 5.18% である。またゼーマンスペクトルを解析するためには、微小なゼーマンスペクトルを観測する必要がある。ゼーマン効果によってスペクトルが分裂する場合、さらに信号対雑音比向上が必要となる。従来、高感度計測のためにレーザ周波数変調を用いたロックイン検波が行われてきた。この方法は、スペクトルの二次微分を得ることでその中心位置を高精度で決定することが目的である。二次微分信号は測定波形の曲率に相当するので、測定対象の微小変化を検出することができる。しかしながら、周波数変



調法によって得られる二次微分波形では強度が大きいスペクトルの裾付近に存在する強度の小さいスペクトルの測定が困難になってしまう。したがって、本研究の課題であるゼーマンスペクトルや同位体スペクトルの検出においてはあまり適切な変調方式ではない。同様に、プラズマ内の中性チタン原子密度評価のためにもこの変調方式は次の理由から不適切である。密度評価ために吸収スペクトルから吸収係数を得る必要があるが、この過程においてチタン原子の光吸収率を求める必要がある。しかし、二次微分波形では入射した光強度の情報が消去されてしまう。このような事柄を踏まえて、変調方式として外部変調器を用いて強度変調法を採用するに至った。次に示すように、強度変調を施すための外部変調器として音響光学変調器(AOM)とメカニカルチョッパ(光チョッパ)を用いた。AOM素子を用いた強度変調は、音響光学素子に超音波を加えることで、結晶の屈折率を変化させている。超音波に対して強度変調を施すことで、AOMを透過するレーザー光の強度を変調することが可能である。まず、信号対雑音比の向上のために変調周波数はより高周波であることが望ましい。AOMの場合、原理的に数GHz程度までの高い周波数で変調することが可能であるが、光チョッパの場合、最大でも数kHzの程度である。つぎに、変調可能な波長帯域は光チョッパでは制限はない。一方で、AOMでは結晶の組成および、結晶面に塗布されている減反射コーティング剤の透過特性によって波長帯域が制限される。一般に流通しているAOM素子は主に波長400 nm帯域の紫外線領域、500–1000 nm帯域の可視・近赤外線領域に分類されている。このため、AOMによる変調を行う場合、測定波長帯域ごとに異なる変調器を選択する必要がある。しかしながら、AOMによる強度変調は、変調対象となるレーザー光の周波数が、結晶へ印加する高周波信号の周波数と同じ大きさにシフトする。周波数シフトの効果は回折光に対してのみで生じて、透過光(0次光)に対しては起こらない。このような周波数シフトは、飽和吸収スペクトルの絶対周波数測定において考慮しなければならない効果である。このような問題に対処するために本実験システムでは、AOMによる周波数シフトをキャン

セルするために、ダブルパス変調法を用いることにした。以上のような特徴と測定対象の信号対雑音比を考慮して、適切な外部変調器を選択した。

第三の課題は測定光のパワー変動である。本実験システムにおいて問題となったパワー変動は次の二種類に起因する。一つはレーザ光の周波数の変化に追従するパワー変動である。この原因は、レーザ共振器内での共振条件や光学鏡や光ファイバなどの光学素子におけるカップリングの度合いがレーザ光の周波数変化に影響を受けることに由来する。この種のパワー変動への対処法はレーザ光のパワーをリファレンス信号として同時に計測することである。もう一つは干渉に由来した波長に依存した周期的なパワー変動である。この原因は、光学鏡や光学窓の間あるいは光ファイバー内での光学的な共鳴現象にある。このような干渉によるパワー変動は測定信号の信号対雑音比を劣化させてしまう。また、このノイズはスペクトルを構成する周波数成分と干渉縞の持つ周波数成分が重なっている場合、電氣的フィルターで取り除くことが困難である。

この章では、本研究によって構築した広帯域でかつ高分解能な近赤外線レーザ分光システムについて詳述する。また、チタン原子の飽和吸収分光スペクトル測定のために構築した飽和吸収システムを概説する。さらに、飽和吸収分光法において、適用したAOMダブルパス変調法を示し、ゼーマンスペクトルや同位体スペクトルなどの微小なスペクトル成分を検出するために用いた積算解析法について述べる。

### 3.1 チタンサファイアレーザを用いた分光計測システム

近赤外線あるいは紫外線領域における吸収分光計測を行うために構築したチタンサファイアレーザを光源とした分光計測システムのブロックダイアグラムをFig. 3.1に示す。YVO4レーザ(LIGHT HOUSE PHOTONICS, Sprout)によって励起されたチタンサファイアレーザ(Msquared, SolsTis-SRX-XF)を用いて波長695–1005 nmの近赤外線光を得た。本実験で用いたチタンサファイアレーザは

レーザ共振器内の光学素子の調整を自動的に行なっている。したがって所望の波長の発振を得るために、チタンサファイアレーザ共振器の手動での調整が一切不要である。この結果、発振可能波長 695 – 1005 nm の近赤外光線を容易に得ることが可能である。また、このレーザの線幅は約 50 kHz であり、出力光強度は、励起光 10 W の場合で波長 780 nm において 2 W を得る。

また、波長 400 nm 帯の近紫外光線を得るために、第二次高調波発生装置 (ECD-X) を用いた。倍波結晶であるリチウムトリボレート (LBO) のは結晶形状によって得られる倍波発振帯域が異なる。また、倍波共振帯域幅は一つの結晶あたり基本波の波長範囲で約  $\pm 15$  nm である。この実験では、基本波で波長 905 nm を中心に共振する結晶を用いた。この光源から発振されたレーザ光は、ビームスプリッタにより分割され、周波数測定のための光波長計 (HighFinesse, WS6)、共振周波数 300 MHz、75 MHz を有するファブリペロー型共振器、および種々の分光計測対象にレーザ光を導くための光ファイバーへ結合されている。

本実験システムで用いた光波長計は 200 MHz の絶対周波数測定の精度を有している。この絶対周波数精度は周波数基準スペクトルによって波長計の較正を行うことで向上する。光波長計の絶対周波数精度の検定のために、周波数標準スペクトルの一つである Rb 原子の二光子吸収線  $5S_{1/2} - 5D_{5/2}[1]$  を測定した。また、Rb 原子の二光子吸収スペクトルを用いて光共振器の FSR を高い精度で決定することが可能である。

それぞれの実験システムで測定される波形データおよびファブリペロー共振器より得られる共振信号などの測定データは、AD コンバータ (Labjack T7) を用いてデジタル信号に変換され、TCP/IP 通信によってコンピュータに蓄積される。また、光波長計の測定周期は、AD コンバータの測定周期と同期させている。このため、コンピュータには波長計によって得られるレーザ光の周波数と測定データが同時に蓄積される。測定された波長データおよびファブリペロー共振器より得られる共振信号を用いて最小二乗法によって波数較正を行った [3]。この方法では、ファブリペロー共振器の FSR は未知数と

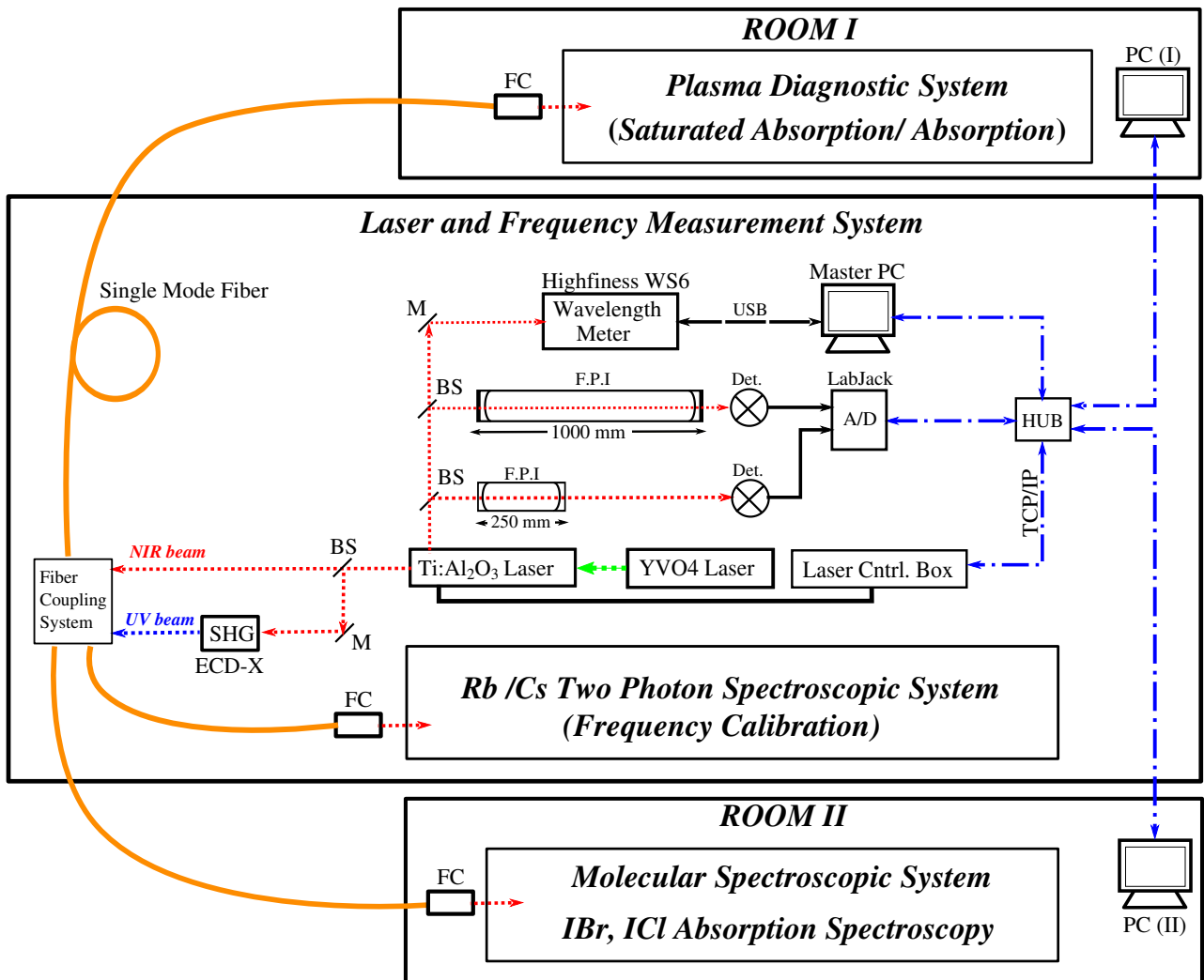


Fig 3.1: 構築した広帯域近赤外線領域チタンサファイアレーザ分光システム  
 上段 (ROOM I) はプラズマ診断のための分光計測システム、中段はチタンサ  
 ファイアレーザ本体と周波数測定用のファブリペロー共振器と光波長計およ  
 びアルカリ原子二光子吸収分光システム、下段は分子分光計測システムに  
 よって構成されている。シングルモード光ファイバーを用いてそれぞれの実  
 験システムへ近赤外あるいは紫外光を導いている。

するため、光波長計を用いて共振器のFSRを決定することができる。したがって、レーザ光の周波数連続掃引の範囲においてFSRを決定することができるため、FSRの波長依存性や外的要因でのFSRの変動を考慮する必要がないという利点がある。

### 3.1.1 広帯域近赤外線分光システムへの拡張

本研究で構築したレーザ分光システムに用いたチタンサファイアレーザ (Msquared, SolsTis-SRX-XF) は、その全発振波長領域に渡って共振器内の光学素子の調整が自動で行われる。このレーザ装置の共振器の構造とそれらの制御系のブロックダイアグラムを Fig. 3.2 に示す。このレーザの周波数掃引機構の詳細を説明する。このレーザは、4枚のミラー、チタンサファイア結晶、光学ダイオード、複屈折フィルタ (BRF素子)、エタロンおよびレファレンスキャビティで構成されている。YVO4レーザで励起されたチタンサファイア結晶から放射された光はリングキャビティで増幅される。共振の効率を向上させるために、光学ダイオードはレーザ発振光を単一方向に伝播させている。レーザの周波数の掃引分解能と掃引方式は、制御する共振器内の光学素子ごとに異なる。所望の周波数連続掃引幅と分解能に合わせて選択する必要がある。レーザ光の波長を粗調するために、BRF素子を用いている。波長の調整はBRF素子を回転させることで行なっている。BRF素子への制御機構を組み込むことにより、波長分解能は比較的低いですが、レーザ光の比較的速い周波数掃引が可能である。この場合、連続掃引範囲としては数百 nm であり、分解能は 0.5 nm 程度である。さらなる周波数狭窄化や単一縦モード (単一周波数発振) 動作のために、薄いガラス板のエタロンが用いられている。しかしながら、これらのシステムは励起光出力の変動や外部振動、周囲温度または大気圧の変化のような外部環境の変化によってモードホップを生じたり、マルチモード発振する可能性がある。長時間で安定的な単一モード発振を得るために共振器内のエタロンに電子サーボロック機構を追加している。

エタロン制御の場合の連続掃引範囲としては0.5 nmであり、分解能は750 MHzである。さらに高分解能なレーザ光をえるために、リファレンスキャビティを用いている。リファレンスキャビティはインバーの上に設置されており、温度制御されている。共振器の光学鏡にデュアルスタックPZTが装着され、電気信号を用いて共振器長を制御することができる。一つのPZTはレーザ周波数掃引用に用いられ、もう一つは周波数安定化用に用いられている。この場合の連続掃引範囲は25 GHzであり、分解能は50 kHzである。本研究課題である原子や分子の吸収分光計測においては、この分解能で十分である。したがって、本論で示す計測データの全ては、このレーザ制御方法を用いている。

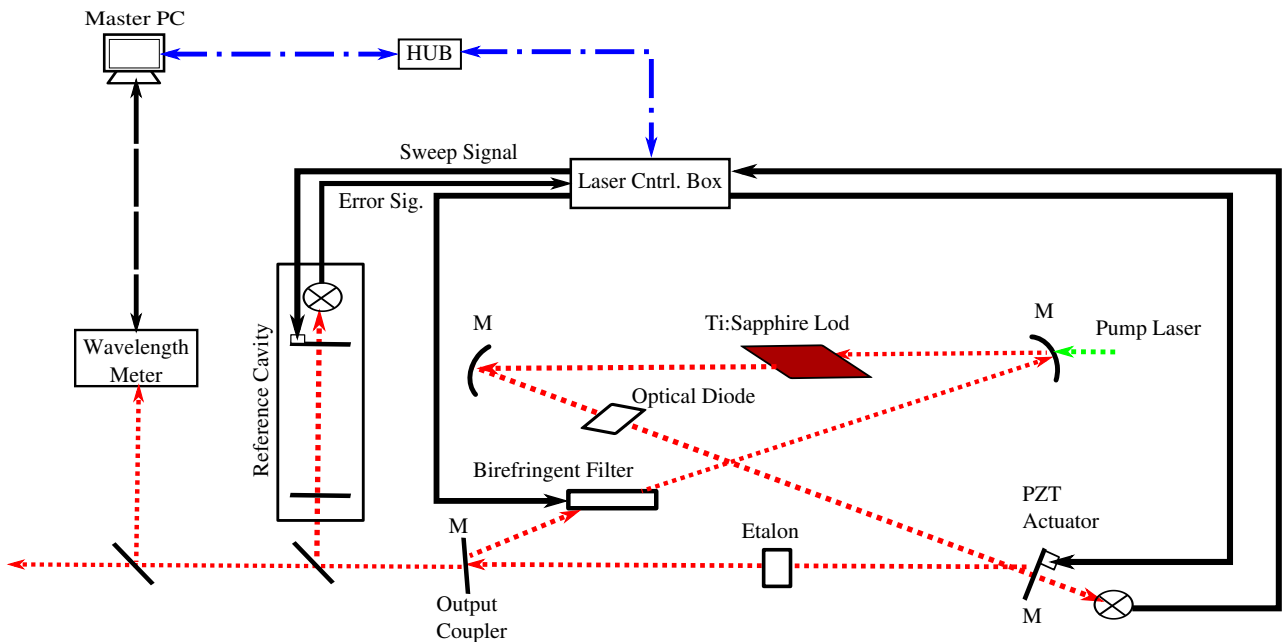


Fig 3.2: チタンサファイアレーザの構造と制御システム

レーザ分光計測において、測定対象によっては高分解能で、なおかつ、連続同調範囲を越えて広い周波数範囲でスペクトルを得る必要がある場合もある。例えば、Fig. 3.1にも示したが、本実験装置を用いてIClやIBr分子は近赤外線の広い範囲にわたって $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ の電子遷移スペクトルが得られる。この吸収スペクトルを近赤外線領域の周波数標準に用いるために測定

を行なっている。これらの吸収スペクトルの幅は数百 MHz 程度であり、波長 800 nm 帯の近赤外線領域において数千本のスペクトルが観測されている [3, 4, 5]。スペクトル密度が非常に高いため、この波長帯域を隙間無く測定する必要がある。この目的のため、本研究で使用したレーザ分光計測システムは次のような測定プログラムを用いている。広帯域連続自動掃引の仕組みを模式的に表した図を Fig. 3.3 に示す。図は、分光計測を行なっているレーザ光の波長の時間変化を表したものである。その下にその時間に対応したレーザの動作状況を表している。例えば、レーザの一回分の連続同調範囲である 25 GHz を越えて周波数掃引測定を行う場合、測定領域を分割する必要がある。分割した領域について掃引開始波長を設定するが、このとき、各測定領域を少しだけ重複して測定するように設定する。重複させる幅は 0–0.1 nm の範囲で設定可能にしている。また、レーザ光周波数掃引は 1 秒あたり 0.5–5 MHz の範囲で設定できるようにした。Fig. 3.4 はこの測定システムを使用して得られた ICl 分子の吸収分光スペクトルである。測定波形はトーンバースト変調を用いたロックイン信号である。この領域では、 $^{35}\text{Cl}$  分子の  $v' \leftarrow v'' = 9 \leftarrow 3$  の Q(28) 枝、 $^{37}\text{Cl}$  分子の  $v' \leftarrow v'' = 8 \leftarrow 2$  の Q(81) 枝、 $v' \leftarrow v'' = 7 \leftarrow 2$  の Q(40) 枝が観測されている。図の中段および下段は、それぞれ、スペクトルと同時に測定された周波数マーカ信号と光波長計の測定値である。この測定において、 $^{37}\text{Cl}$  分子の  $v' \leftarrow v'' = 7 \leftarrow 2$  の Q(40) スペクトルの右側の波長で新たにレーザ共振器の調整が行われ、次の領域が測定されている。このとき、測定が Q(40) スペクトルの途中から始まっており、約 0.004 nm 戻って測定が行われ、連続掃引領域の前後が重複していることがわかる。

このような仕組みを取り入れ、広い波長範囲を自動的に連続測定可能なプログラムを組んだ。この測定法による連続自動測定が可能な波長範囲は、ハードウェア的な要因により、その上限は最大で 2 nm 程度である。この制約は、YVO<sub>4</sub> レーザから出力された励起光との結合、チタンサファイアレーザから出力されたレーザ光と光学素子の結合状態に依存する。

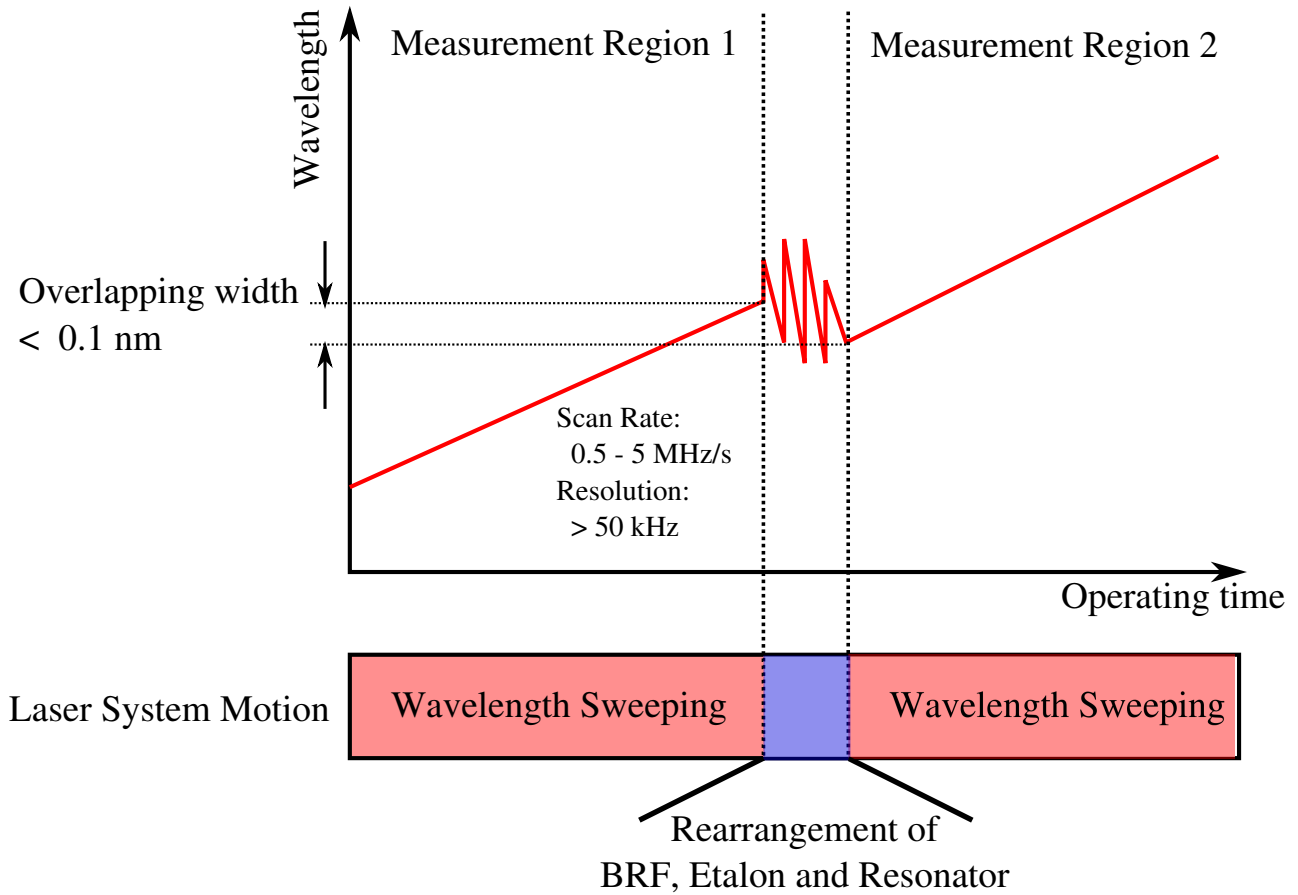


Fig 3.3: 広帯域自動連続掃引システムの概略図

上のグラフはレーザー光の周波数掃引時の周波数の時間変化を表しており、下の帯はその時のレーザーシステムの状態を示している。レーザーの連続同調範囲を越えた瞬間にレーザーは次の波長領域を掃引するために共振器の設定を行っている。



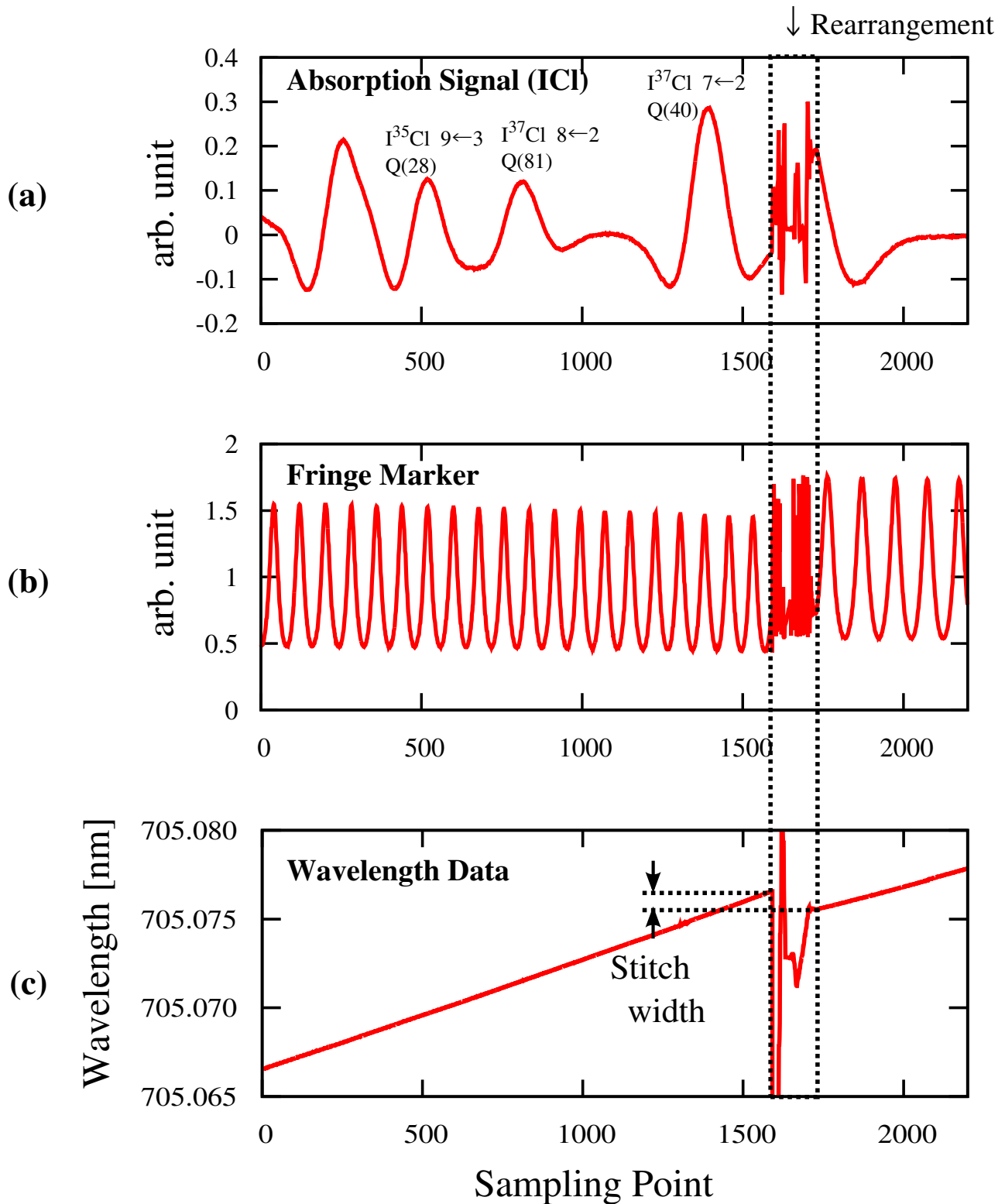


Fig 3.4: 自動連続掃引システムによる測定例

(a) ICl 分子の吸収信号はトーンバースト変調を施したロックイン検出信号であり、(b) FSR=300 MHz のファブリペロー共振器のフリッジ信号、また、(c) 光波長計の測定結果である。

### 3.1.2 ファブリペロー共振器の波長特性

レーザー光の周波数測定のために光共振器は必須である。特に、ファブリペロー共振器は共振器長を変化させることによって共振周波数を変えることが可能であり、取り扱いが容易である。このため、本実験システムでは、ファブリペロー共振器をレーザー光の周波数測定のために用いることとする。また、測定対象として原子を選んだ場合、この周波数測定範囲はせいぜい10 GHz程度である。一方で、分子の場合、これよりも広範囲に渡って周波数測定が必要になる場合がある。すなわち、10 GHz以下の範囲における周波数測定用と、チタンサファイアレーザー同調可能範囲程度の広い範囲における周波数測定用の共振周波数が異なる2種のファブリペロー共振器が必要となる。このために、本実験システムでは、共振器長が、それぞれ、250 mmおよび1000 mmの2種の共焦点型共振器を用いた。これらは合成石英ガラス製の中空管の両端に高い反射率の凹面型の光学鏡を貼り合わせた構造である。また、それぞれの共振器において共振器長と等しい焦点距離を有する凹面鏡を用いている。これらの透過スペクトルをFig. 3.5に示す。

本研究において設計したファブリペロー共振器のFSRの代表値をRbおよびCs原子の二光子吸収スペクトルから評価した。典型的なRb原子の二光子吸収分光スペクトルをFig. 3.1.2に示す。Rb原子は質量数85および87が安定同位体として存在している。また、 $5S_{1/2}$  および  $5D_{5/2}$  状態における超微細構造間の遷移に対応して17本のスペクトルが得られている。これらのスペクトルの絶対周波数は1993年にF. Nezらによって報告されている[1]。このうち、 $^{87}\text{Rb}$ 原子における  $F \rightarrow F' = 2 \rightarrow 4$  遷移および  $1 \rightarrow 1$  遷移に対応するスペクトルの間隔が3451.2006 MHzと決定されており、このスペクトル間に存在するフリンジ信号の個数をカウントすることで共振器のFSRを決定することが可能である。今回はRbの二光子吸収スペクトルを6回測定して設計した長さ1000 mmおよび250 mmの二つの共振器のFSRをそれぞれ、74.9 (1) MHzおよび299.0 (8) MHzと決定した。

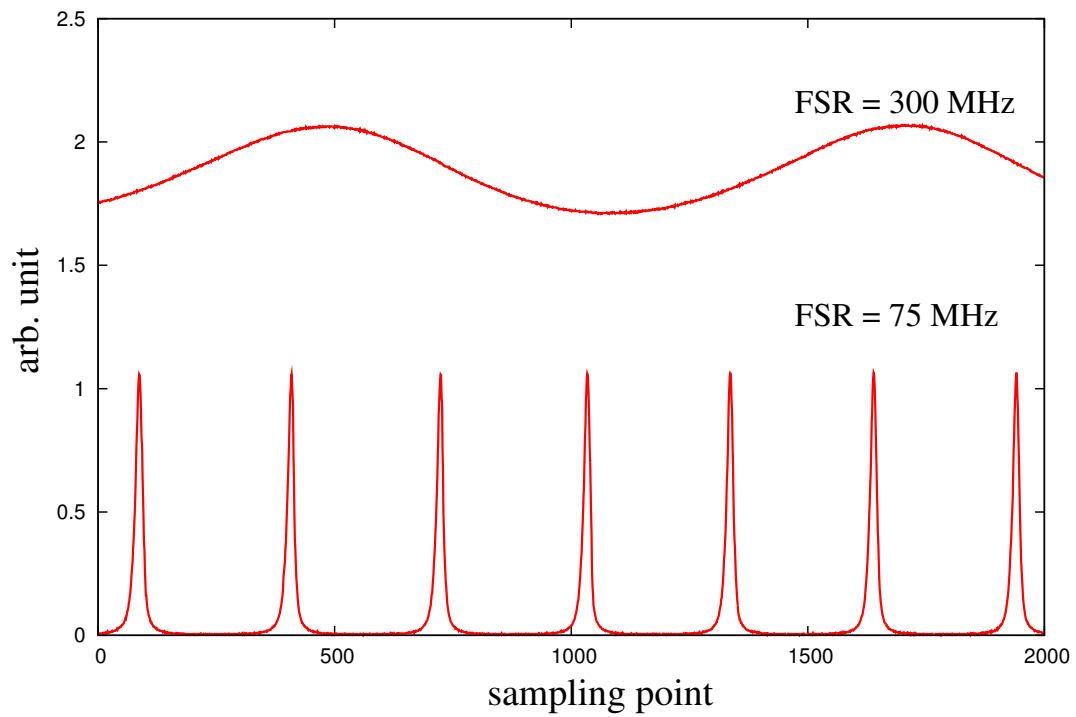


Fig 3.5: 共振器長 250 mm および 1000 mm の共振器から透過スペクトル

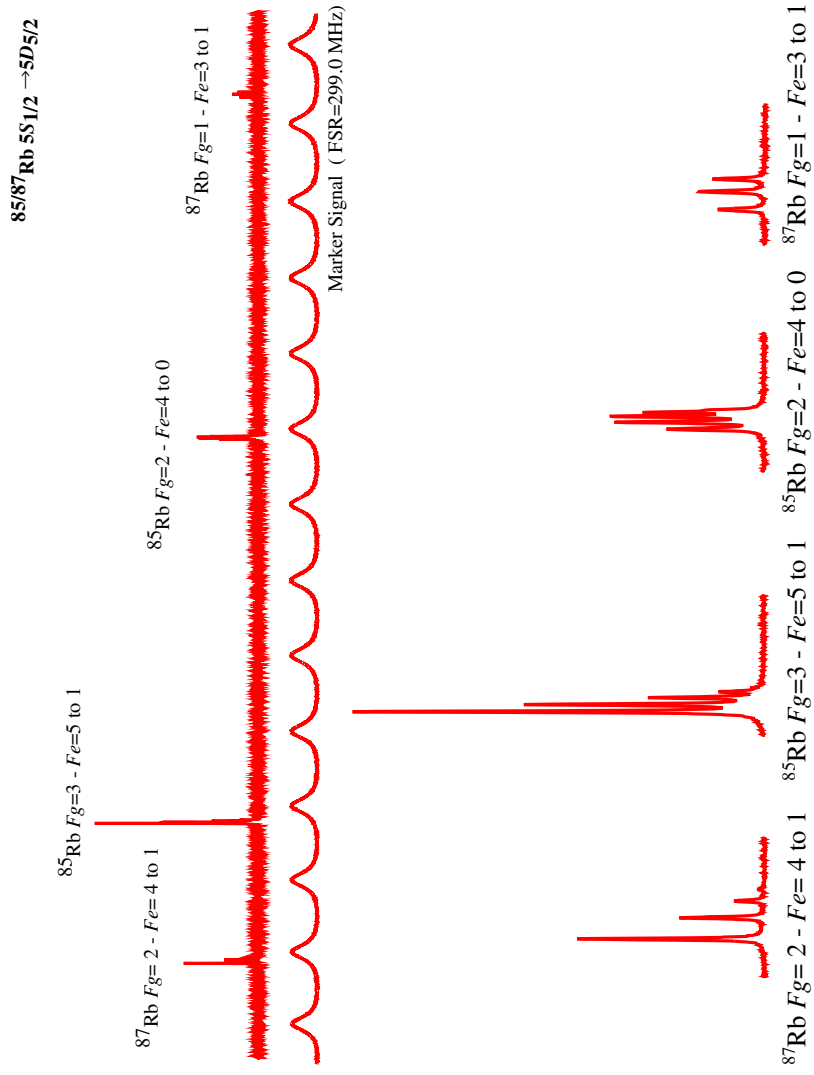


Fig 3.6: 光波長計の検定のために用いたRbの二光子吸収スペクトル

設計したファブリペロー共振器を波長 695–1005 nm の広帯域の近赤外線領域分光システムに用いるために、次の二つの要因によってFSRの変動する可能性を考慮する必要がある。第一の要因は、実験室内の温度変化による共振器長の変化である。しかしながら、この変化は合成石英ガラスの線膨張率が  $5.5 \times 10^{-7}$  [6] であり、 $1^\circ\text{C}$  当たり 1.5 kHz 程度である。したがって、共振器の透過スペクトルの幅に比べて十分小さいために温度変化によるFSRの変動は無視できる。もう一つの要因は、共振器内の媒質の屈折率の波長依存性によるFSRの変動である。今回設計した共振器の内部は真空にせず、室温は  $20^\circ\text{C}$  に設定しており、共振器内の媒質は空気である。可視光線から近赤外線領域までの標準空気(炭酸ガス0.045%を含む  $15^\circ\text{C}$ 、1 atmの乾燥空気)における屈折率  $n_s$  は Phillip E. Ciddor によって次のように与えられている [7]。

$$(n_s - 1) \times 10^8 = \frac{5792105}{238.0185 - (\lambda_{vac})^{-2}} + \frac{167917}{57.362 - (\lambda_{vac})^{-2}} \quad (3.1)$$

ここで、波長は  $\mu\text{m}$  単位である。屈折率  $n_s$  の媒質が充満している共焦点型共振器のFSRは周波数単位でつぎの様に与えられる。

$$FSR = \frac{c}{4n_s L} \quad (3.2)$$

$c$  は真空中の光速度、 $L$  は共振器長である。これによると、長さ 1000 mm、250 mm の共振器において、それぞれのFSRは、74.9 MHz および 299.7 MHz となる。また、波長 695 – 1005 nm の近赤外線領域にわたってFSRの変化は数百 Hz 以下になり、これは、レーザの線幅に比べて十分に小さい。

## 3.2 飽和吸収分光計測システム

前節までに示したチタンサファイアレーザを光源としたレーザ分光および周波数測定システムを用いて飽和吸収分光計測システム構築した。このブロックダイアグラムを Fig. 3.7 に示す。光ファイバーによってチタンサファイアレーザから導かれたレーザ光は、ビームスプリッタによって観測光（プローブ光）と励起光（ポンプ光）の二つに分割されている。ポンプ光とプローブ光は対向してスパッタ装置に入射している。これらの光は装置内で完全に重なるように導いている。ポンプ光とプローブ光の強度は、それぞれ、 $150 - 380 \mu\text{W}$  および  $90 - 240 \mu\text{W}$  の範囲で、常にポンプ光の強度がプローブ光の強度と比較して大きくなるように設定している。また、スパッタ装置のレーザ導入窓は、レーザ光に対してブリュスター角に傾けており、入射するレーザ光の直線偏光成分を選択できるようにしている。ロックイン検出を行うためにポンプ光に対して光音響光学素子 (AOM) を用いて強度変調を施した。AOM の変調周波数は数 MHz 程度まで可能である。しかし、今回使用した光検出器およびロックインアンプの応答速度が  $100 \text{ kHz}$  程度である。これを考慮して強度変調の繰り返し周波数は  $50 \text{ kHz}$  と設定した。AOM によって得られる  $n$  次の回折光は印加した電気信号の周波数  $m_f$  の  $n$  倍だけレーザ光の周波数がシフトする。この余分な周波数シフトをキャンセルするためにダブルパス変調法を用いた [8, 9]。この詳細については次節で述べる。

また、これらのレーザ光と対向ターゲット式スパッタ装置のアレンジを Fig. 3.8 に示す。本研究で用いた対向ターゲット式スパッタセルの構造は、二つの直径  $50 \text{ mm}\phi$  の円盤ディスク型のチタンターゲットを  $80 \text{ mm}$  離して設置している。チタンターゲットの組成はチタン  $99.9\%$  である。スパッタセル内はターボ分子ポンプを用いて  $10^{-7} \text{ Torr}$  程度までの真空にして、その後でスパッタガスとしてアルゴンを  $30 \text{ mTorr}$  封入している。得られるプラズマプルームの形状は直径約  $80 \text{ mm}$  のやや楕円型である。このプラズマ形状から構築した飽和吸収分光システムの実効光路長は約  $80 \text{ mm}$  と見積もった。プラズマ放電を

得るために構築した電気システムでは、後で詳細を示すが、安定化電源 (Spellman High Voltage 社製 SL1200) を用いている。また、 $500\ \Omega$  の抵抗器をバラスト抵抗として直列に接続した。対向ターゲット式スパッタ装置では二つの永久磁石をチタンターゲットの背面に設置することで、ターゲット間に均一磁場を印加している。これによって高エネルギーの電子やイオンをプラズマ内に閉じ込めることができる。この装置は、チタン原子に対して、ゼーマンスペクトルを得るために適切な磁場強度となる。したがって、原子分光学的にも、このスパッタセルの構造は有利である。しかし、ゼーマンスペクトルの詳細な解析のためには、測定光路に沿った磁場強度を決定する必要がある。これは、スパッタガスとして封入したアルゴン原子のゼーマンスペクトルの分裂幅より見積もることが可能であり、本研究でも、この方法を適用した。また、ゼーマンスペクトルのライン形状は、磁場の印加方向と測定光の偏光状態によって変化する。本研究では、ポンプ光およびプローブ光ともに直線偏光であり、かつ、磁場の印加方向と直線偏光の方向が平行になるように設定した。

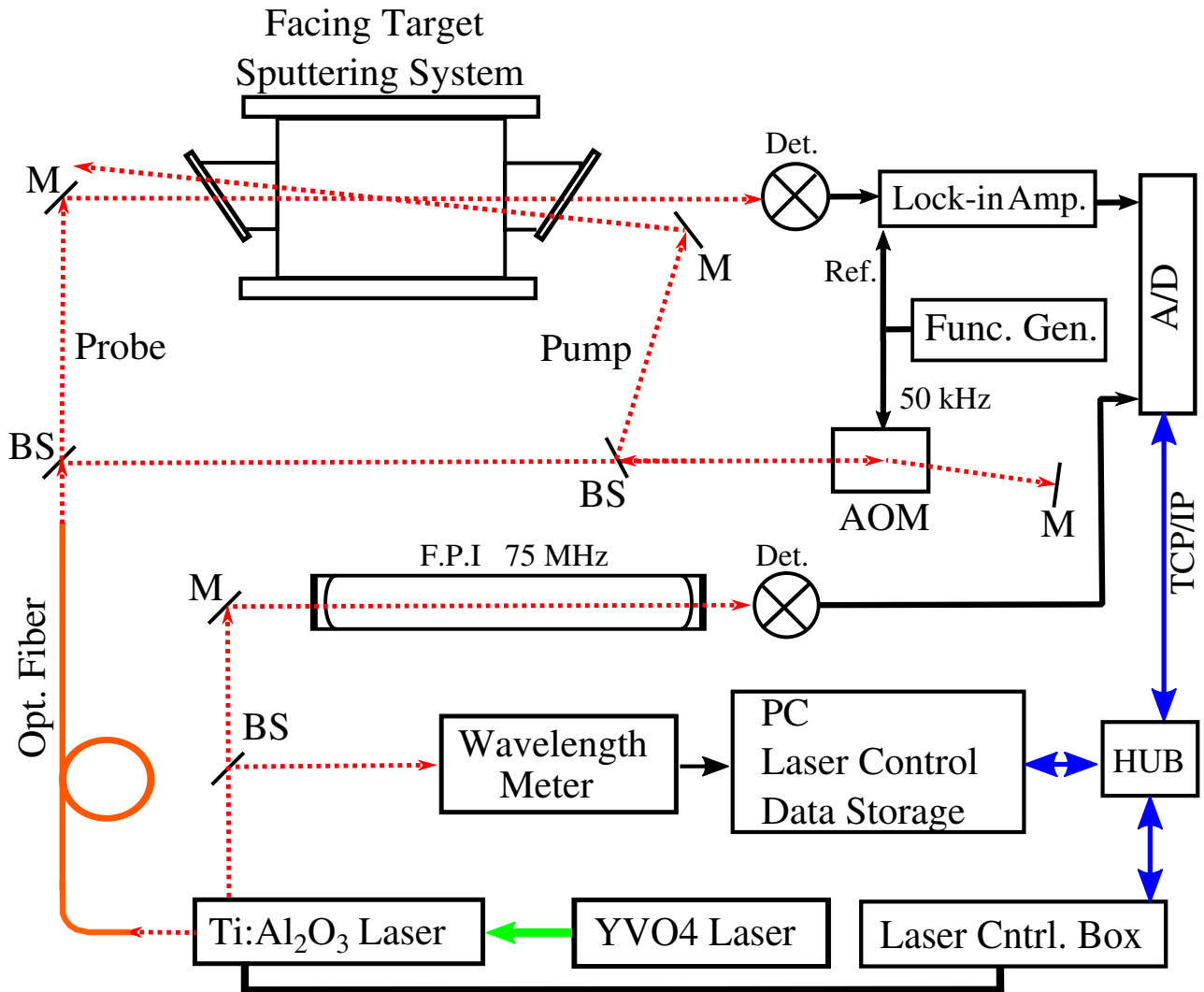


Fig 3.7: 飽和吸収分光システムのブロックダイアグラム



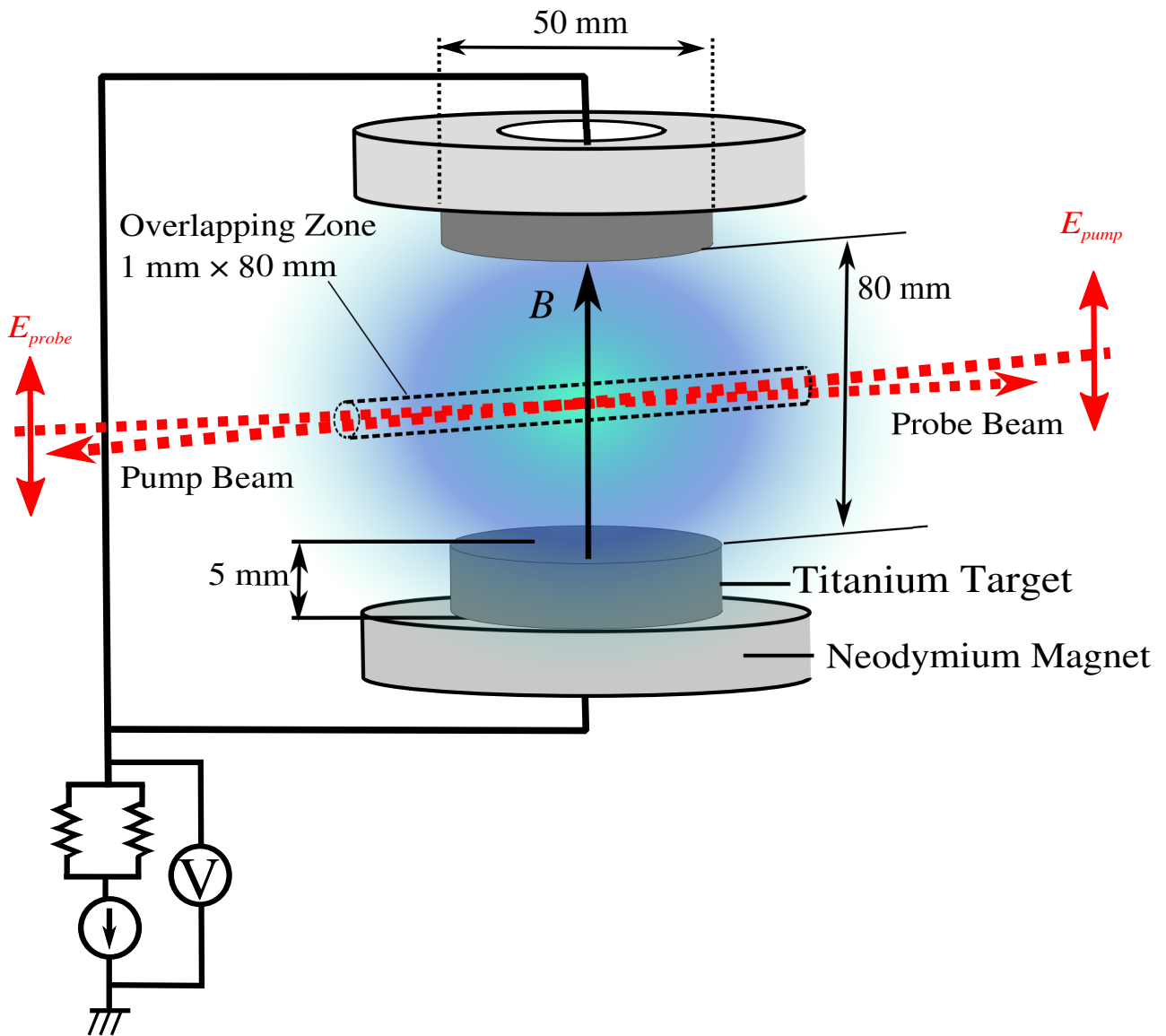


Fig 3.8: 対向ターゲット式スパッタ装置の内部構成と飽和吸収分光におけるレーザー光の関係

### 3.2.1 光音響光学素子を用いたダブルパス変調法

AOMは二酸化テルル( $\text{TeO}_2$ )やモリブデン酸鉛( $\text{PbMoO}_4$ )などの単結晶又はガラスなどの結晶を伝搬する音響波面において入射光の回折現象を用いることで、入射レーザ光に対して強度変調や周波数変調を施す外部変調器である。回折機構として、ラマン・ナス回折現象やブラッグ回折現象がある。前者は、複数の回折オーダー光( $\dots -2, -1, 0, 1, 2 \dots$ )が同時に得られ、回折光の強度はベッセル関数によって与えられる。一方、後者は単一の回折光が発生する。本実験で用いたAOMの回折機構はブラッグ回折である。これらの変調パラメータの調整は、結晶内を伝搬する音響波の振幅や周波数を変化させることで行われる。Fig. 3.9にAOM変調器とコントローラのブロックダイアグラムを示す。AOM結晶に対してRF波を印加することによって、結晶内に音響波が発生する。図のAOM結晶内の平行線は結晶内を伝搬する音響波面を表している。隣接する線間は、結晶内に生じた音響波の波長と対応している。コントローラの基本構成は、電圧制御発振器(Voltage controlled oscillator, VCO)、可変電圧減衰器(Voltage Variable Attenuator, VVA)、RFスイッチ回路、および増幅器である。AOM結晶にはVCOによって発生したRF波を入力する。この周波数はVCOに対して外部から入力される電気信号によって制御可能である。VVAはVCO出力信号を減衰させるが、この減衰率もまた、VVAに外部から入力される制御信号によって調整できる。これらの外部入力を変調することで、レーザ光に対して様々な変調を容易に施すことが可能である。本研究では、強度変調方式を採用しているため、それぞれ、VCO制御信号にはDC電圧、VVA制御信号には矩形波を用いている。

AOM結晶で生じるブラッグ回折現象は周波数 $\omega$ のレーザ光に対応する運動量 $k$ の光子と結晶内に発生する音響波に対応する運動量 $\kappa$ の音響量子(フォノン)との散乱過程である。音響量子の運動量 $\kappa$ は

$$\kappa = \frac{\omega_{rf}}{v_s} \quad (3.3)$$

となる。ここで、 $\omega_{rf}$ は結晶に印加されたRF波の周波数であり、 $v_s$ は結晶内

に発生した音響波の速さである。音響量子と光子の間の衝突過程は音響量子の吸収あるいは放射に対応する。光子と単一音響量子の間の一次衝突過程はエネルギー・運動量保存則によって以下のように表すことができる。

$$k_d = k_i \pm \kappa \quad (3.4)$$

$$\omega_d = \omega_i \pm f_{rf} \quad (3.5)$$

ここで、下付き文字  $d$  および  $i$  は、それぞれ、回折光および入射光を表す。結晶に入射されたレーザー光のブラッグ回折角はこれらの保存則から得ることが可能である。また、これらの式において符号は、それぞれ、音響量子の吸収および放射に対応している。運動量保存則は回折光子の運動量は入射光子と音響量子の和に等しいことを表している。また、エネルギー保存則から、回折光の周波数は結晶に印加されたRF波の周波数分だけシフトすることがわかる。このシフトは、音響量子の吸収過程では正の方向であり、放射過程においては負の方向に対応する。この周波数シフトは、本研究の目的である、吸収分光計測においては不要である。

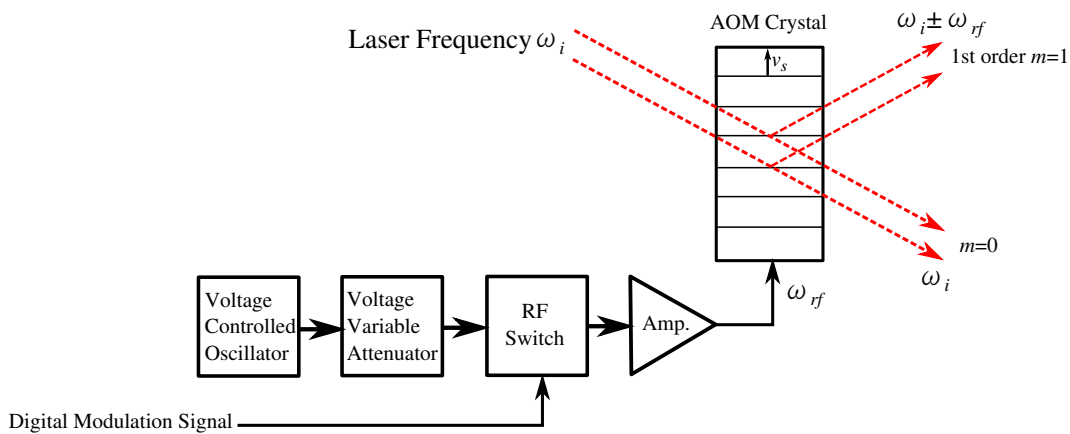


Fig 3.9: AOM 変調器とコントローラのブロックダイアグラム

音響量子の吸収および放射によって生じる回折光の余分な周波数シフトをキャンセルするためにダブルパス変調法を用いた [8, 9]。この変調法のブロックダイアグラムを Fig. 3.10 に示す。この変調方式では、AOM 変調器、レンズ、

凹面鏡およびビームスプリッタを用いている。また、種々の回折光を選択できるように、ピンホールを二つ用いている。AOM結晶を透過した光のうち、1次回折光の周波数は $\omega \pm \omega_{rf}$ となる。符号は1次回折光に対しては正、-1次回折光に対しては負になる。この図では、1次回折光の場合を例示しているが、この方式では、-1次回折光を用いても同様に周波数シフトをキャンセルすることができる。透過した1次回折光は凹面鏡を用いてAOM結晶へと戻している。透過したレーザー光のうち、再びAOMによる回折光は、入射光に沿った方向に伝播する。この光の周波数は $\omega \pm \omega_{rf} \mp \omega_{rf} = \omega$ となり、入射レーザー光の周波数と一致する。ビームスプリッタを用いてこのレーザー光を取り出すことが可能である。AOMへ印加するRF波をON・OFF変調することで、AOM透過光に対して強度変調を施すことが可能である。また、AOMの変調応答速度は結晶へ照射されるレーザー光のビームサイズに反比例するため、レンズと凹面鏡を用いて適切なビームサイズに調整する必要がある。

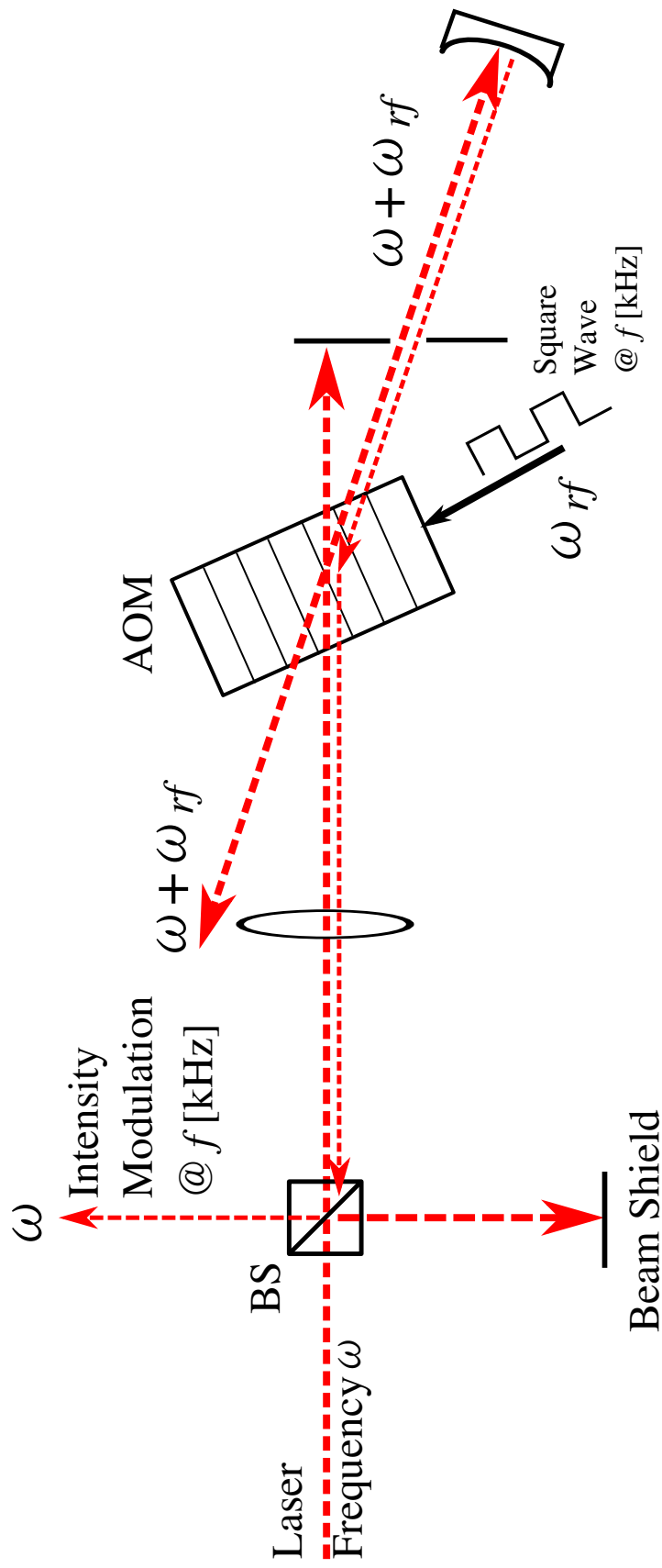


Fig 3.10: AOM ダブルパルス変調法のセットアップ

### 3.3 ノイズ低減法

検出信号の信号対雑音比を改善するために、多重光路により実効的な光路長を伸ばすことによって検出信号強度を増加させる方法がある。しかし、この方法では光学鏡や試料セル窓での光損失に起因した信号強度の低減が起こりうる。このため、実験システムに依存して最適な光路長が存在するが、これより光路長を延長すると信号強度がかえって減少して信号対雑音比が低下してしまう場合もある。また、飽和吸収分光法などのやや複雑な光軸系において多重光路型を構築することは困難である。一方で、信号対雑音比の改善は雑音成分を低減させることによっても可能である。本実験システムにおいては、この視点における信号対雑音比の改善方法として、強度変調を施した観測信号に対してロックイン検波を行なっている。また、測定信号のノイズを低減するために、本研究ではソフトウェアを用いて波形の積算処理を行なっている。本研究で対象としているチタン原子では5つの安定同位体が存在するが、 $^{48}\text{Ti}$ に対して他の同位体スペクトル強度は10%以下である。このため、強度が最も大きい $^{48}\text{Ti}$ スペクトルを周波数基準として波形の積算を行うことで、他の微細なスペクトル成分の検出が可能になる。

検出信号に含まれるノイズは、電気系統から発生する周期的なノイズ、レーザ光の干渉ノイズや白色ノイズがある。前者は電源から伝搬する商用周波数あるいはその高調波成分のノイズやスイッチング・レギュレータが起因する数kHz程度のノイズがある。これらは、電氣的なフィルタによって除去可能である。また、レーザ光の干渉ノイズは、観測対象となるスペクトルの周波数成分と重複しない場合に限り、数値的な波形処理あるいは電氣的なフィルタによって除去可能である。この章では、このような電氣的なフィルタあるいは数値波形処理によって除去可能なノイズを対象として、強度変調法によるロックイン検出信号を対象としたノイズ低減の方法について示す。また、本研究で用いた波形積算法を述べる。

## 3.3.1 ロックイン検波法によるノイズ低減

ロックイン検出信号とこれに含まれる雑音、変調機構のブロックダイアグラムを Fig. 3.11 に示す。検出対象となる信号の周波数や強度を変調し、この信号と変調周波数  $\omega_m$  の参照信号  $R_{\omega_m}(t)$  を掛け合わせることによって信号成分  $S(t)$  と雑音成分  $N(t)$  を分離することが可能である。本研究では AOM 変調器や光チョッパを用いた強度変調をレーザー光に施している。ロックインアンプは測定信号と参照信号を乗算をする掛け算回路とローパスフィルタによって構成されている。この他に参照信号と測定信号の位相を調整するために位相同期ループ回路 (PLL 回路) や位相シフタなどがある。

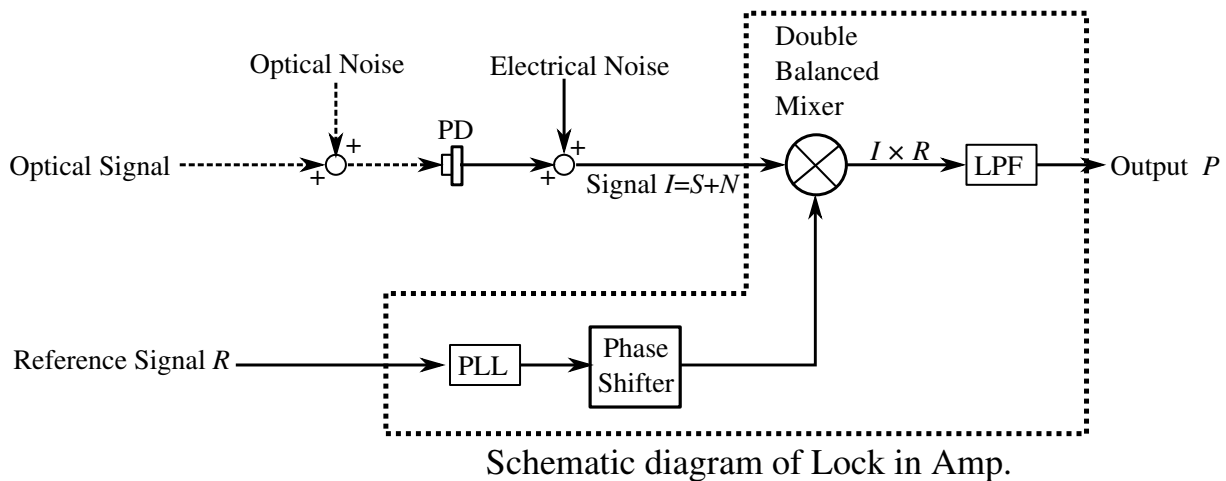


Fig. 3.11: 位相感度検波システムのブロックダイアグラム

観測される信号は信号成分  $S(t)$  と雑音成分  $N(t)$  の和で表現されると仮定する。ここで、雑音成分は周期的なノイズや白色ノイズを含んでいる。強度変調を施した場合の測定信号  $I(t)$  は次のように表現される。

$$I(t) = [S(t) + N(t)] \times \frac{2K}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin[(2n+1)\omega_m t]}{2n+1} \quad (3.6)$$

右辺の和  $S(t) + N(t)$  は雑音成分を含んだ試料の吸収信号を表しており、和は強度が 1 で繰り返し周波数が  $\omega_m$  の ON-OFF 信号を表している。測定信号  $I(t)$

と参照信号  $R(t)$  をロックインアンプに入力しこれらの信号を乗算する。このとき、参照信号の周波数は  $\omega_m$  とすると、次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 I(t) \times R(t) &= [S(t) + N(t)] \times \sin \omega_m t \times \frac{2K}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin [(2n+1)\omega_m t]}{2n+1} \\
 &= [S(t) + N(t)] \times \frac{2K}{\pi} \left[ \left( -\frac{1}{2} \right) \left\{ \cos (2\omega_m t + \phi) - \cos \phi + \right\} \right. \\
 &\quad + \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \right) \left\{ \cos (4\omega_m t + \phi) - \cos (2\omega_m t + \phi) + \right\} \\
 &\quad + \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{5} \right) \left\{ \cos (6\omega_m t + \phi) - \cos (4\omega_m t + \phi) + \right\} \\
 &\quad + \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{7} \right) \left\{ \cos (8\omega_m t + \phi) - \cos (6\omega_m t + \phi) + \right\} \\
 &\quad \left. + \dots \right] \tag{3.7}
 \end{aligned}$$

ここで、 $\phi$  は測定信号と参照信号の位相差である。乗算された信号はさらに、LPF によってフィルタリングされる。カットオフ周波数が  $\omega_F$  である LPF によるフィルタリングは次のような sinc 関数との畳み込み積分によって表される。

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(t-\tau)R(t-\tau) \times \frac{\sin \omega_F \tau}{\omega_F \tau} d\tau \tag{3.8}$$

これによって Eq. (3.7) に示す高い周波数を有する交流成分は遮蔽され、直流成分に関する積分項が得られる。

$$\begin{aligned}
 P(t) &= \frac{K}{\pi} \cos \phi \int_{-\infty}^{\infty} [S(t) + N(t)] \times \frac{\sin \omega_F \tau}{\omega_F \tau} d\tau \\
 &\simeq S(t) \tag{3.9}
 \end{aligned}$$

これは、ロックインアンプより得られる出力信号は測定信号を平滑化することに相当する。最後の等号はこのフィルタリングによって雑音成分が消去されることを示している。また、強度変調を用いたロックイン検出信号は、吸収量のデータに相当する直流成分が消去されないという特徴がある。



### 3.3.2 波形積算法によるノイズ低減

飽和吸収分光法は、線形吸収分光法と異なり、信号対雑音比の改善のために多重光路システムを構築することが困難である。この一方で、測定波形の信号対雑音比の改善のために波形積算法は有効である。一般的な波形積算測定のトリガーパルスとなる同期信号を用いて測定波形をトランジェントレコーダに蓄積するような方法が用いられている。この場合、同期信号としてファブリペロー共振器などから得られる周波数マーカ信号や標準的な原子・分子の光共鳴線などが選択されている。しかしながら、前者は温度や大気圧あるいは湿度などの環境変化などによってマーカ信号が周波数軸上をシフトするため、中長時間の積算は困難である。また、後者は測定対象となる試料の共鳴周波数がレーザ連続同調範囲内で存在する標準的な原子・分子の光共鳴線が必要となる。さらに、基準スペクトルの幅は測定対象のスペクトル幅と同程度のものが必要である。

今回の測定対象である中性チタン原子は、5つの安定同位体<sup>46-50</sup>Tiを有し、これらのスペクトル強度は同位体存在比に比例する。<sup>48</sup>Tiのスペクトルが最も大きく、それ以外の同位体スペクトルは<sup>48</sup>Tiに対して10%程度の強度である。さらに磁場との相互作用によりそれぞれの同位体スペクトルはゼーマン分裂する。このゼーマンスペクトルのライン形状は光学遷移における下状態の角運動量 $J'$ と上状態の $J''$ に関連して $J' = J''$ の場合、 $M_J = \pm J$ のゼーマン成分が最大になり、 $J' - J'' = \pm 1$ では、 $M_J = 0$ スペクトルの強度が最大である。常に<sup>48</sup>Tiについてのゼーマンスペクトルが最大となるため、このスペクトルを周波数基準信号として積算処理することが可能である。

本研究で用いた積算処理過程を述べる。まず始めに周波数マーカ信号と光波長計の測定データを用いて測定波形の周波数較正を行う。その後、得られたスペクトルデータから最大強度の共鳴線を選択してこれを基準に相対周波数軸に変換する。次に、スペクトル強度の規格化を行う。この規格化処理は、測定されたスペクトルのうち最大強度のスペクトルが1となるよう

に行う。積算処理では、それぞれの測定データのサンプリングポイントが異なるため、測定波形の重ね合わせを行うために波形の補間処理が必要である。測定波形の補間について概略図の Fig. 3.12 に概略を示す。括弧の数字は、測定回数を表しており、 $I^{(N)}, \nu^{(N)}$  は、 $N$  回目に測定されたスペクトルの強度と周波数を表している。図に示すように一回目に測定されたスペクトルに対して  $N$  回目に測定されたスペクトルの周波数測定のタイミングがずれているので、積算するには測定波形の補間が必要になる。このとき、補間関数の選択が重要であるが、測定点数の間隔が十分に狭い場合は、直線関数での補間で十分である。したがって  $N$  個目の測定信号に対する補間関数として

$$I_{(\nu^{(N)})}^{(N)} = a^{(N)} \cdot \nu^{(N)} + b^{(N)} \quad (3.10)$$

と用いた。ここで傾き、及び切片は

$$a^{(N)} = \frac{I_{(\nu_H)}^{(N)} - I_{(\nu_L)}^{(N)}}{\nu_H^{(N)} - \nu_L^{(N)}} \quad (3.11)$$

$$b^{(N)} = \frac{I_{(\nu_L)}^{(N)} \nu_H^{(N)} - I_{(\nu_H)}^{(N)} \nu_L^{(N)}}{\nu_H^{(N)} - \nu_L^{(N)}} \quad (3.12)$$

となる。

波形積算処理を行った結果の一例として、チタン原子の遷移  $a^5P_2 \rightarrow z^5P_3$  における飽和吸収スペクトルを Fig. 3.13 に示す。三つのパターンを比較のために並べており、積算回数がそれぞれ、(a) 積算前の信号、(b) 5回、および (c) 18回の測定波形である。これは、平行磁場条件の下で測定された  $^{48}\text{Ti}$  のゼーマンスペクトルであり、本来は、 $M_J = 0, \pm 1, \pm 2$  に対応する5本の成分が観測される。積算回数の増加とともに、測定波形の信号対雑音比が向上していることがわかる。(c) 18回の積算後、 $M_J = \pm 2$  に対応する微小なゼーマンスペクトルが観測された。18回の積算によって雑音成分は5分の1程度に低減された。

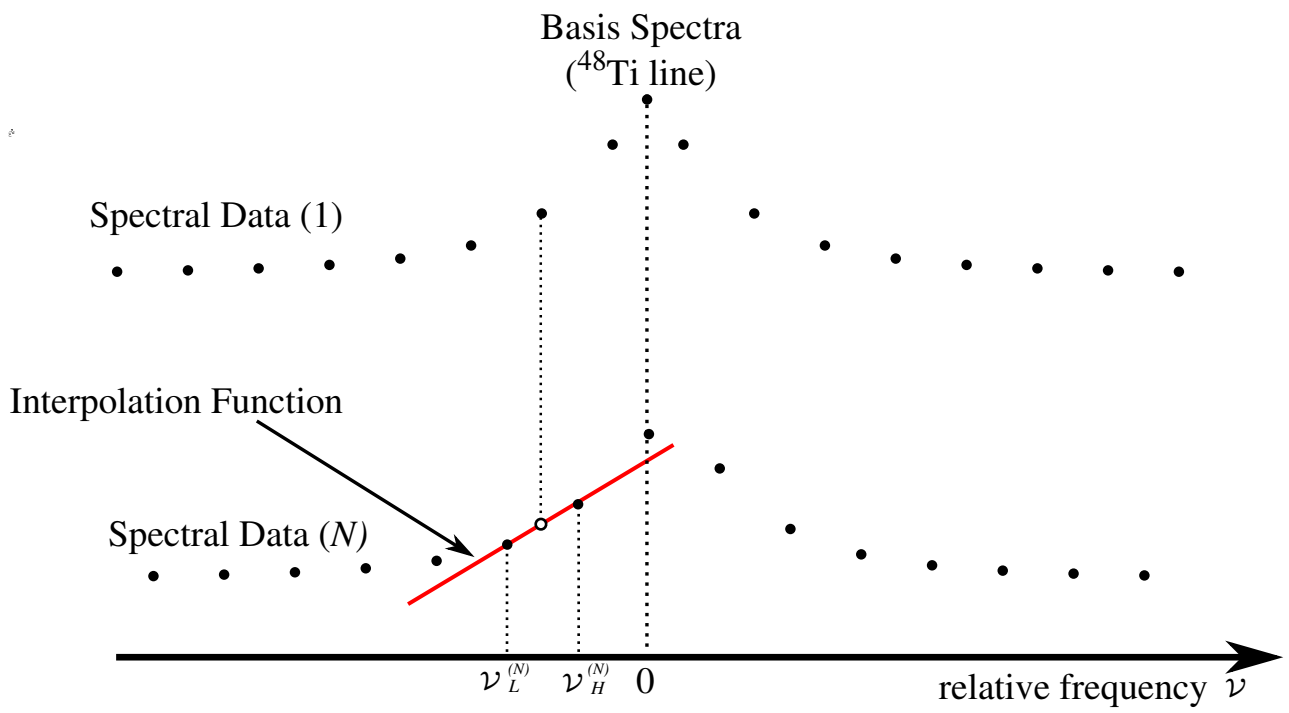


Fig 3.12: 波形補間の概略図

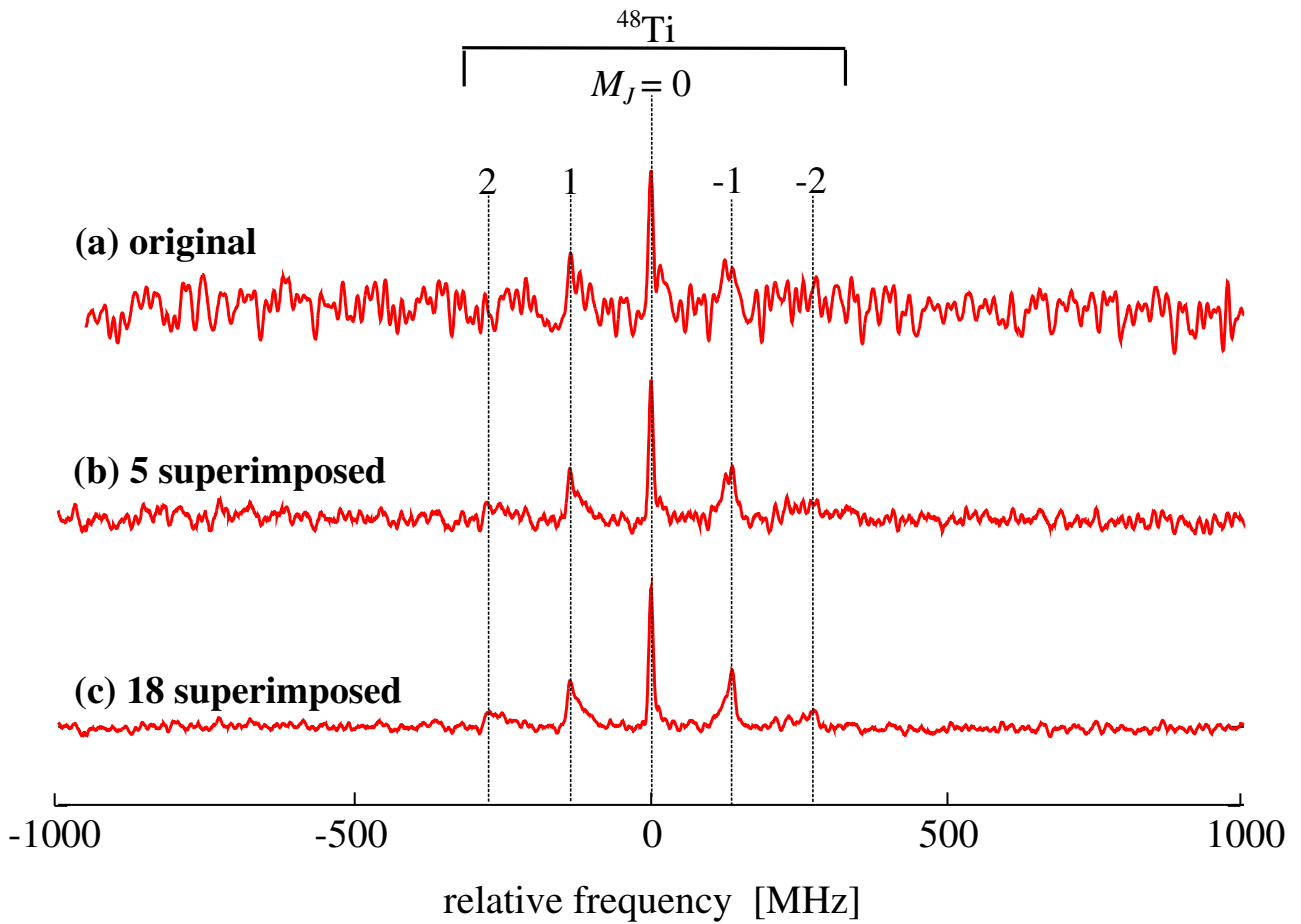


Fig 3.13: 波形積算回数によるスペクトルのノイズ減衰の様子

チタン原子の遷移  $a^5P_2 \rightarrow z^5P_3$  におけるゼーマンスペクトルに対して、積算回数がそれぞれ、(a)0回、(b)5回、(c)18回である。

### 3.4 対向ターゲット式スパッタ装置の放電特性

本研究の課題は、中性チタン原子のランダウ  $g_J$  因子と同位体シフトに関する分光定数を決定することである。これらは飽和吸収スペクトルから評価することが可能である。したがって、安定的な放電状態でかつターゲットからスパッタされる中性チタン原子が飽和吸収分光のために適当な量が得られる条件を評価する必要がある。プラズマ放電状態を決定するパラメータとして、放電電流、放電維持電圧、および、封入されるスパッタガスの圧力などがある。プラズマ放電における放電電流-電圧特性は、様々な文献で報告されており [10, 11, 12, 13]、典型的な放電電流-電圧特性は、例えば Michael A. Lieberman [13] によって与えられている。以下に、参考文献 [13] を引用して定性的な議論を示す。自続的なプラズマ放電を得るためには、気体原子をイオン化させるために電子を供給し続ける必要がある。この電子供給源として、電極間の気体原子の電離現象や電極からの電子放出がある。前者は第一次電離 ( $\alpha$  作用) と呼ばれており、後者は二次電子作用 ( $\gamma$  作用) と呼ばれている。 $\gamma$  作用はイオン原子が電極へ衝突するために生じるだけでなく、準安定状態にある中性原子が電極へ衝突するために生じる  $\gamma_m$  作用や、励起原子から放出された光子が電極へ衝突することによって生じる  $\gamma_p$  作用もある。一般的な放電現象において、電離作用は電極からの二次電子の放出が主な電子供給源であることが知られている。これらの二次作用において重要になるのは、ターゲット電極を構成する金属の仕事関数と、ターゲットに衝突する粒子のエネルギーである。アルゴン原子の準安定状態は約 11eV であるのに対して、チタン金属の仕事関数は約 4 eV である。

本研究では、中性チタン原子の飽和吸収分光スペクトル測定において、安定的な放電状態を得るために、対向ターゲット式スパッタ装置における電流-電圧特性を調べた。また、これに関連して、放電電圧に対するガス圧力依存性を調べた。

対向ターゲット式スパッタ装置の概略図を Fig. 3.14 に示す。電流源として直

流安定化電源 (Spellman High Voltage 社製 SL1200) を用いている。また、バラスト抵抗 (安定化抵抗) として二つのアルミニウム抵抗器 (ARCOL 社製 HSW600 1KJ) を並列接続した合成抵抗  $R = 500 \Omega$  を電源と直列に接続している。これは次の理由で挿入している。スパッタ装置においてグロー放電が生じた場合、急激な電圧降下によって電流量が急増する。これによって電気システムの破損を引き起こす可能性があり、これを防ぐためである。対向して配置されたチタン電極はともに負極であり、スパッタ装置外層は陽極である。直流電流計および電圧計によってスパッタ装置の電流-電圧特性を測定する。また、チタン電極の背面に表面磁束密度 1 Tesla の NdFeB 磁石を配置している。プラズマブルーム中心付近の磁場強度は約 45 mT である。この測定の詳細は後述する。プラズマ放電によって電極付近は高温になる。このような温度変化による、チタン電極の温度上昇および磁石の減磁効果を抑制するために水冷している。

対向ターゲット式スパッタ装置についての Ar ガス圧力をパラメータとした放電電流-電圧特性の測定結果を Fig. 3.15 に示す。この図はアルゴンガス圧力を 1-70 mTorr 範囲で設定して、電流値を 0-700 mA の範囲で測定を行った結果を示している。一定ガス圧力条件での電流-電圧特性は、電流値の増減に対して電圧が変化しない領域と変化する領域があることがわかる。ここでは、前者を  $dV/dI = 0$ 、後者を  $dV/dI \neq 0$  と特徴づける。7 mTorr までの低いガス圧力における  $dV/dI \neq 0$  となる領域は、明らかに電流-電圧特性が不連続となる領域がある。このとき、放電電圧はふらつき一定の電圧値に安定しなかった。この領域において見た目ではプラズマブルームはチラチラと点滅していた。一方、 $dV/dI = 0$  となる領域では、このような放電電圧のふらつきは生じなかった。これらの電流-電圧特性は、典型的な前期グロー放電と正規グロー放電と一致している [13]。また、 $dV/dI = 0$  となる領域における放電電圧はガス圧力の増加に伴って減少していることがわかる。放電電圧はガス圧力 20 mTorr で最小となり、さらに高いガス圧力を封入した場合 (50 mTorr, 70 mTorr)、再び上昇していることがわかる。

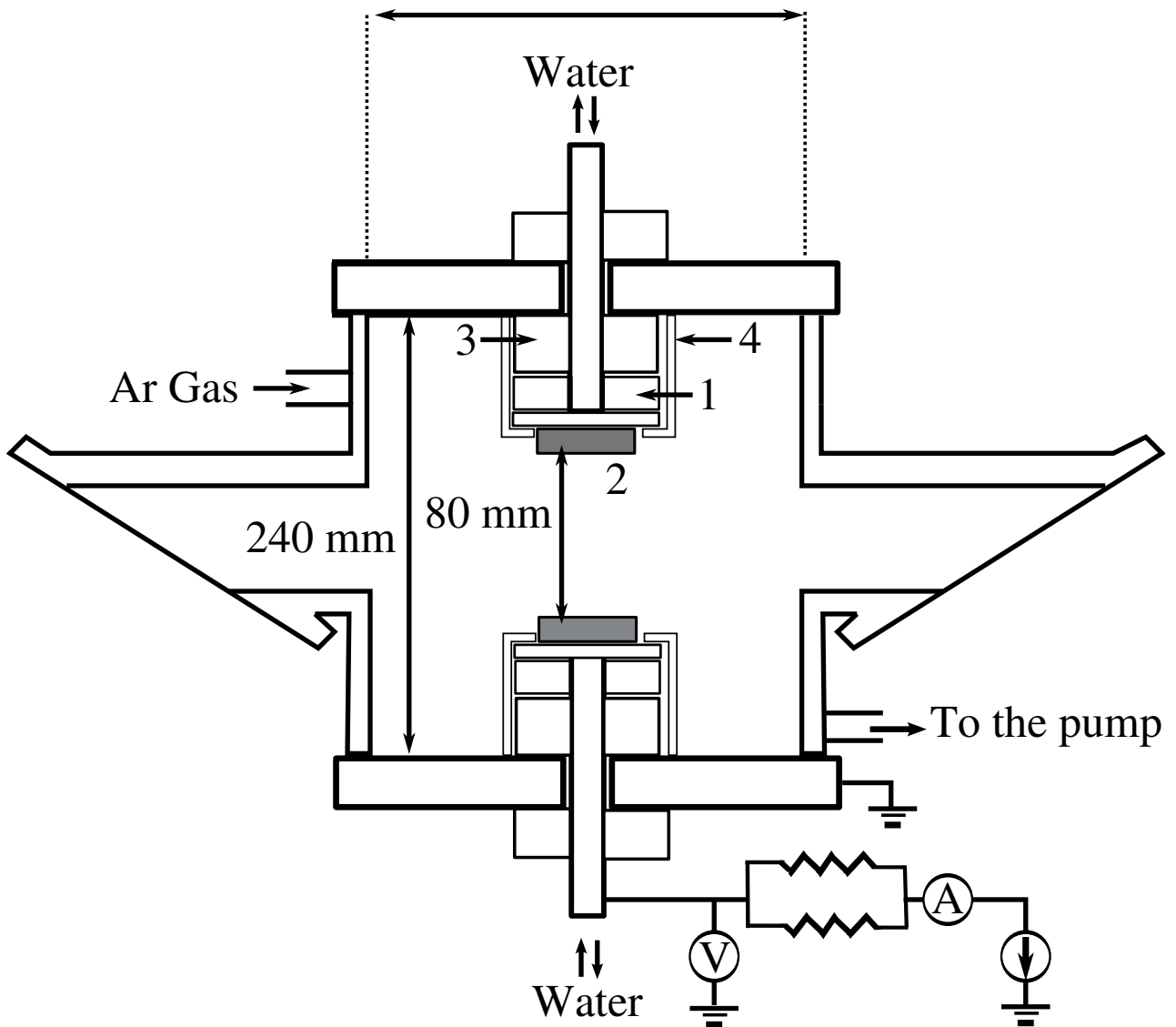


Fig 3.14: 対向ターゲット式スパッタ装置の概略図

ラベルはそれぞれ 1:NdFeB 磁石, 2:チタン電極 (組成比 99.9%), 3:ヨーク, 4:陽極シールドを表している。

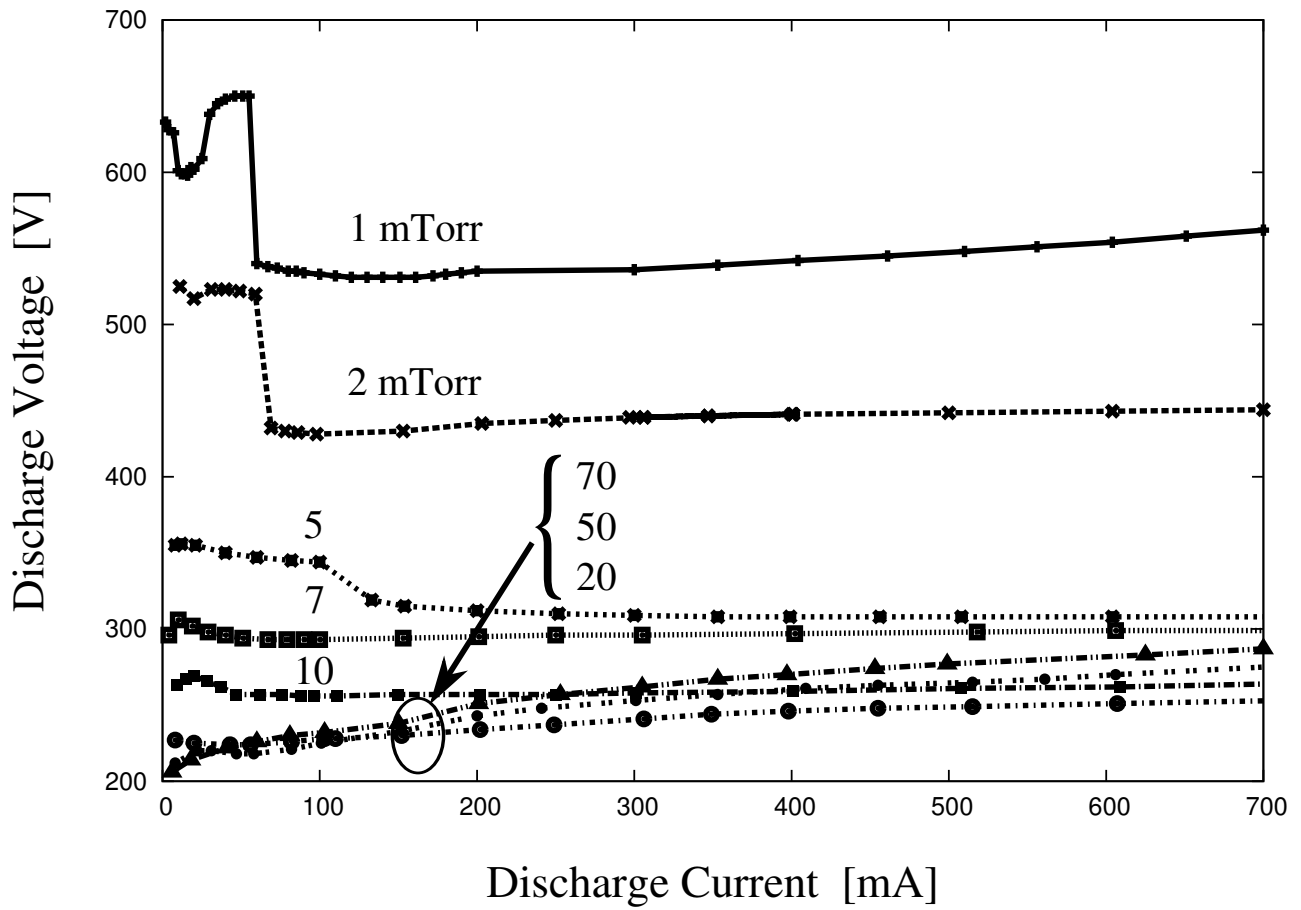


Fig 3.15: 放電電流-電圧特性



自続放電開始電圧  $V_S$  のガス圧力依存性はパッシュェンの法則に従い、ガス圧力  $p$  と電極間の距離  $d$  の積  $pd$  の関数として次に示すように与えられる。

$$V_S = B \frac{pd}{\ln Apd - \ln [\ln (1 + 1/\gamma)]} \quad (3.13)$$

ここで、 $A, B$  はイオンや電極形状によって決まる係数であり、 $\gamma$  は二次電離作用率である。これらの係数を決定することは困難であるが、 $V_S - pd$  特性は V 字型の特性を示すことが一般的に知られている。この両辺に  $A/B \ln(1/\gamma + 1)$  を掛けることによって、

$$\frac{AV_S}{B \ln(1/\gamma + 1)} = \frac{Apd / \ln(1/\gamma + 1)}{\ln Apd - \ln [\ln (1 + 1/\gamma)]} \quad (3.14)$$

となる。ここで、

$$y = \frac{AV_S}{B \ln(1/\gamma + 1)}, \quad x = \frac{Apd / \ln(1/\gamma + 1)}{\ln Apd - \ln [\ln (1 + 1/\gamma)]} \quad (3.15)$$

と定義することによって正規化された  $V_S - p$  特性

$$y = \frac{x}{\ln x} \quad (3.16)$$

を得ることが可能である。

自続放電開始電圧  $V_S$  のガス圧力特性を Fig. 3.16 に示す。正規化された放電電圧-ガス圧特性を同様に示している。係数  $A, B, \gamma$  などが不明であるため、これらの特性を理論式にフィッティングすることは困難であるが、典型的な V 字型の特性を示した。電極間距離は一定であるから、横軸はガス圧力の変化を表している。この特性は、 $V_S$  が最小となる  $p_{min}$  が存在することを示しており、 $p_{min}$  以下のガス圧力では、放電電圧  $V_S$  は非常に大きくなる。一方、 $p_{min}$  以上のガス圧力では、 $V_S$  がガス圧力  $p$  に比例して緩やかに増加する特性が示されている。

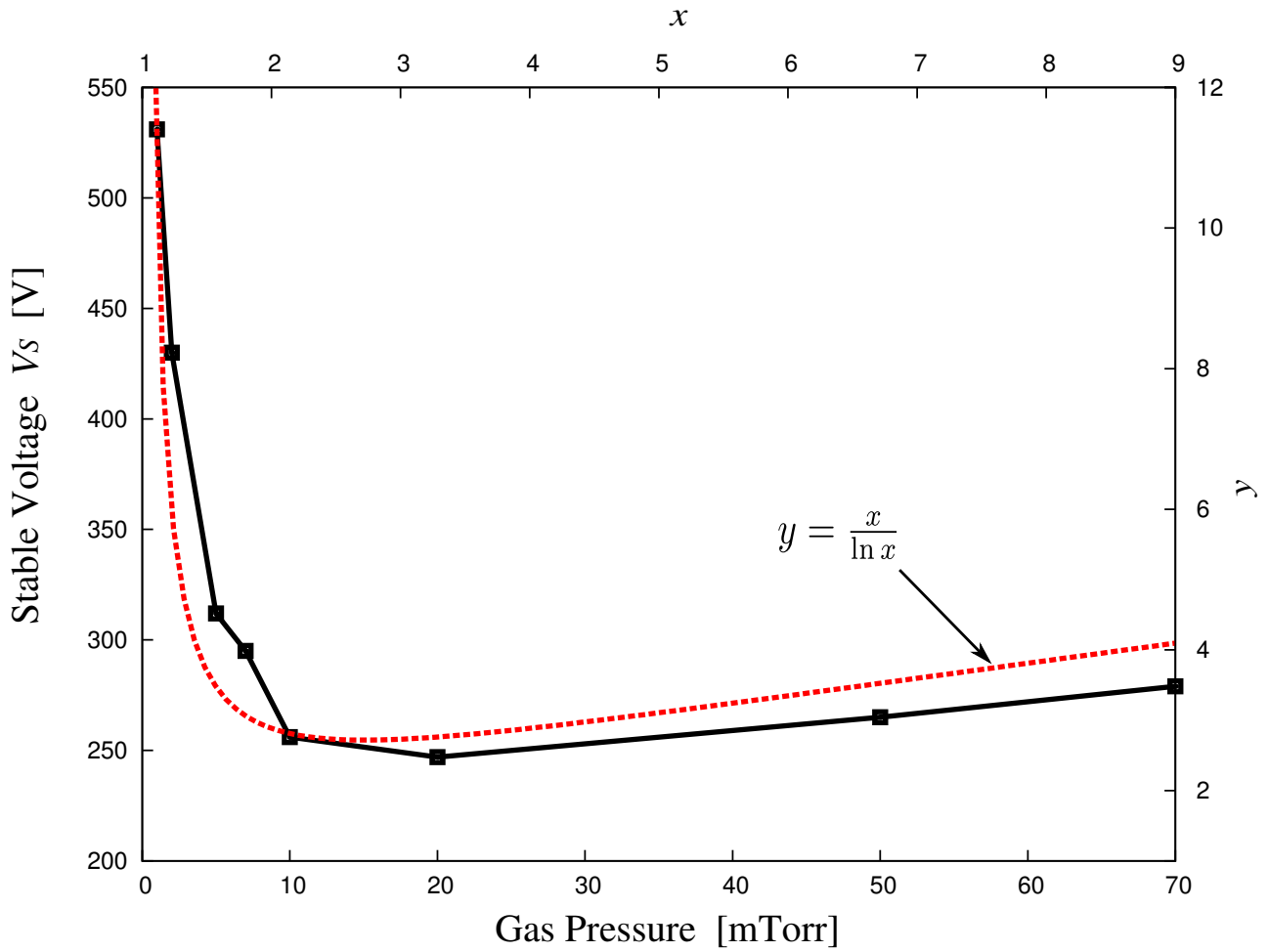


Fig 3.16: 放電電圧-スパッタガス圧力の関係

### 3.5 第3章まとめ

本章では、中性チタン原子のプラズマ分光計測のために構築した測定システムおよび信号処理法について示した。得られた成果は大きく分けると次の2つである。一つ目は、広帯域連続掃引可能なレーザ分光システムの構築である。これにより近赤外線領域  $9,950 - 14,300 \text{ cm}^{-1}$  に渡って高分解能な分光計測が可能になった。この実験システムによる周波数測定精度は絶対精度で約 30 MHz である。また、自動掃引システムの導入により、チタンサファイアレーザの連続同調範囲 25 GHz を越えて、数 nm の波長範囲を連続測定することが可能になった。構築したチタンサファイアレーザ分光システムは、本論で示すような原子スペクトルの測定だけではなく、広い波長範囲にスペクトルが密集して存在するような分子スペクトルの測定を可能にする。

AO変調器を用いたダブルパス変調方式を用いることによって、比較的高い繰り返し周波数の強度変調をレーザ光に施すことが可能である。この方法によって、飽和吸収スペクトルの雑音低減を行った。また、測定波形に対して、ソフトウェア的に信号の積算を行うことによって信号対雑音比の改善を行った。

## 引用文献

- [1] F. Nez, F. Biraben, R. Felder and Y. Millerioux. "optical frequency determination of the hyperfine components of the  $5s_{1/2} - 5d_{3/2}$  two-photon transitions in rubidium". *Optics Comm.*, **102**:432–438, 1993.
- [2] N. Nishimiya, Y. Yamaguchi, Y. Ohrui, M. Suzuki. "frequency measuring system using mirror gap stabilized fabry-perot interferometer". *Spectrochim. Acta A*, **60**:493–504, 2004.
- [3] T. Yukiya, N. Nishimiya, and M. Masao. "doppler-limited spectroscopy of the  $a^3\pi_1 \leftarrow x^1\sigma^+$  system of icl in the 0.8  $\mu\text{m}$  region using a ti:sapphire ring laser". *J. Mol. Spectrosc.*, **269**:193–200, 2011.
- [4] T. Yukiya, N. Nishimiya, and M. Suzuki. "High-Resolution Laser Spectroscopy of the  $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  System of  $\text{I}_2$  with a Titanium:Sapphire Ring Laser". *J. Mol. Spectrosc.*, **182**:271–279, 1997.
- [5] T. Yukiya, N. Nishimiya, and M. Masao. "high-resolution laser spectroscopy of the  $a^3\pi_1 \leftarrow x^1\sigma^+$  system of ibr with a titanium:in the 0.8  $\mu\text{m}$  region using a ti:sapphire ring laser". *J. Mol. Spectrosc.*, **214**:132–143, 2002.
- [6] E. R. Brown, F. W. Smith, And K. A. McIntosh. "coherent millimeter wave generation by heterodyne conversion in low temperature grown gaas photoconductors". *J. Appl. Phys.*, **73**:1480–1484, 1993.
- [7] Phillip E. Ciddor. "refractive index of air: new equations for the visible and near infrared". *Applied Optics*, **35**:1566–1573, 1996.
- [8] E. A. Donley, T. P. Heavner, F. Levi, M. O. Tataw, S. R. Jefferts. "Double-pass acousto-optic modulator system". *Rev. Sci. Instrum.*, **76**:063112, 2005.
- [9] Chih-Hao Chang, R. K. Heilmann, M. L. Schattengurg, and P. Glenn. "Design of double-pass shear mode acoust-optic modulator". *Rev. Sci. Instrum.*, **79**:033104, 2008.

- [10] 本多侃士. ” 気体放電現象 ”. 東京電機大学出版局, 1964.
- [11] 武田進. ” 気体放電の基礎 (新改訂版) ”. 東京電機大学出版局, 1989.
- [12] 鳳誠三郎, 関口忠, 河野照哉. ” 電離気体論 ”. 電気学会大学講座. 電気学会, 28 版 edition, 1999(28 版 発行).
- [13] Michael A. Lieberman, Allan. J. Lichtengerg. ” Principles of Plasma Discharges and Materials Processing ”. A Wiley-Interscience Publication, 2005.



## 第4章 飽和吸収分光法による Ti原子の $g_J$ 因子の解析

### 4.1 まえがき

ランダ  $g_J$  因子は磁場中の原子の性質を決定する重要な物理定数である。中性原子に対する  $g_J$  因子はエネルギー準位とともに1948年にC. E. Moore[1]によってまとめられている。この当時は、主に発光分光法により測定されたゼーマンスペクトルを用いることによって  $g_J$  因子を測定する方法が行われていた。チタン原子に対しては  $z^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) の  $g_J$  の決定が1971年にA. Heseらによって行われた [2]。その後、レーザのような高分解能な光源を用いた分光技術の発展によって、原子分光の分野は飛躍的に発展した。チタン原子に対しても同様で、1997年にE. Stachowskaらによって基底状態  $3d^24s^2 a^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) や偶数パリティ電子配置  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  に属する準安定状態に対するエネルギー準位の詳細な計測が原子ビーム磁気共鳴LIF分光法 (atomic beam magnetic resonance detected by laser induced resonance fluorescence) によって行われた [3]。この方法によって、基底状態や準安定状態の  $g_J$  因子の検討や、核磁気双極子定数や電気核四重極子定数の決定も行われた [4, 5]。しかし、励起状態の電子分布の少なさに起因して、励起状態の分光定数を決定するためにこの測定方法を適用することは困難である。チタン原子においても同様であり、励起状態が属している奇数パリティ電子コンフィグレーション  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  などの電子状態に対する分光定数の決定は、専ら飽和吸収分光法などが用いられている。今日の原子スペクトルデータベースとして主にNIST (National Institute of Standards and Technology) が Atomic Spectra

Databaseと題して公表している。しかしながら、中性チタン原子における電子状態の $g_J$ 因子のほとんどが、1949年までに報告された値や一次近似的に得られた理論値である。したがって、中性チタン原子の $g_J$ 因子は、今日の高分解能レーザー分光測定法によって改善することが可能である。 $g_J$ 因子の測定分解能は、主に、測定した飽和吸収スペクトルの幅によって決定されるため、十分に周波数精度の良いレーザー光源を用いる必要がある。

中性原子に対して外部磁場が印加された場合の電子状態は、加えられた磁場強度の大きさによってその様相が大きく異なる。これは、印加磁場の方向に歳差運動する電子の結合状態にあたる歪の大小に依存する。したがって、一般的に原子のゼーマンスペクトルを用いて $g_J$ 因子を決定する場合は、適切な磁場強度を印加する必要がある。対向ターゲット式スパッタ法やマグネトロンスパッタ法の磁場強度は数十 mT 程度である。この磁場強度において中性チタン原子の $LS$ カップリング状態を保ったままゼーマンスペクトルを計測することが可能であり、その分裂幅は最大で $\sim 1$  GHz 程度である。チタン原子の室温でのドップラー幅は全幅で 630 MHz 程度であるから、正確な $g_J$ 因子の決定のためにはサブドップラースペクトルが必要である。

また、近年、コンピュータを用いた電子状態の計算アルゴリズムが開発されている。この計算手法には、ab initio 計算法や解析データを実験データに反復計算することによって最適化する半経験的な計算法 (semi-empirical method) がある。多電子原子系では複数の電子配置間での相互作用が存在する。このような相互作用は電子配置間相互作用 (Configuration Interaction: IC) と呼ばれている。この摂動効果はパリティが等しい電子配置間や電子角運動量 $J$ が等しい電子状態間で生じることが知られている [6, 7]。  $g_J$  因子に影響する摂動効果は、特に、軌道角運動量 $L$ やスピン多重度 $S$ が異なる電子状態間の相互作用で生じる。このような摂動を理論的に解析するためには、コンピュータを用いた電子状態の計算を行う必要がある。この場合、ある電子状態を表す物理定数としてその電子状態のエネルギー準位を用いる方法が一般的であるが、 $g_J$  因子もまた、その電子状態を特徴づける物理定数として



用いられている [3, 8]。

対向ターゲット式スパッタ法は機能性薄膜 [9, 10, 11, 12, 13] の生成方法の一種として有用である。したがって、対向ターゲット式スパッタ内のプラズマ診断は重要である。プラズマ診断の項目としては、中性原子、分子、電子あるいはイオンなどの温度や密度評価などがある。最も単純な手法としては各計測装置のプローブを挿入する方法があるが、プラズマ状態を大きく擾乱してしまう。これに対してレーザー吸収・散乱あるいは発光分光法によるプラズマ診断法は、このような擾乱が極めて少ないことから、プラズマ診断分野において盛んに研究されている [14, 15, 16]。しかしながら、このような分光学的手法を適用する場合、測定対象遷移に対する諸分光定数が必要となる。本研究課題の一つである中性チタン原子のガス温度評価や密度評価には、吸収分光法によって得られたスペクトルのライン幅や、吸収スペクトルから算出する吸収係数などが重要になる。吸収スペクトルのライン形状はゼーマンスペクトルと同位体スペクトルのラインポジションなどに依存する。同位体スペクトルおよびゼーマンスペクトル成分は、スパッタプラズマ中のTi原子の吸収スペクトルの裾付近の形状に大きな影響を与える。このため、対象遷移同位体スペクトルのラインポジションや、遷移に寄与する上下準位の  $g_J$  因子を正確に決定する必要がある。

## 4.2 アルゴン原子ゼーマンスペクトルによる磁場評価

チタン原子のゼーマンスペクトルの分裂幅から $g_J$ 因子を評価するために、対向ターゲット式スパッタ装置内の磁場強度を決定する必要がある。最も基本的な磁場強度の測定はガウスメータなどの磁場測定器を用いる方法である。本研究で使用した対向ターゲット式スパッタ装置内の磁場分布をFig. 4.1の下図に示す。これはガウスメータを用いて測定した結果である。磁場強度は、ターゲット電極の法線をZ軸とした場合の、動径方向の分布を測定したものである。磁場分布は、ターゲット電極の中心で最大の磁場強度となり、中心から離れるに従って減少している。最大磁場強度に対して電極の端付近の磁場強度は約30%小さい。さらに、電極よりも外側の磁場強度は急激に減衰していることがわかる。Fig. 4.1から対向ターゲット式スパッタ装置内の磁場強度分布の全容を知ることができるが、飽和吸収分光計測を行うために設定した観測光線上の磁場強度分布をガウスメータによって評価することが困難である。このような困難は観測光がスパッタ装置内のある限られた部分を通過するために生じる。

本研究では、飽和吸収スペクトル計測のためにスパッタ装置内に導入した光軸上の磁場強度の評価のために、スパッタガスとして封入したアルゴン原子のゼーマンスペクトルの分裂幅を測定した。アルゴン原子は三つの安定同位体 $^{36,38,40}\text{Ar}$ を有するが、それらの天然存在比は、それぞれ、0.3%、0.06%、および99.60%となる。このため、 $^{40}\text{Ar}$ の存在比が他と比べて著しく大きな値となり、同位体濃縮などを行わない限り通常の飽和吸収分光法では他の安定同位体 $^{36,38}\text{Ar}$ のスペクトルは観測されない。また、 $^{40}\text{Ar}$ は核スピン $I=0$ であるから超微細構造を考慮する必要がない。さらに、中性アルゴン原子スペクトルは現在までに、様々な研究者によって報告されており、電子状態ごとの $g_J$ 因子も報告されている。したがって、レーザ光線上の磁場較正のために、アルゴン原子のゼーマンスペクトルはきわめて有用である。

本研究で測定したアルゴン原子の飽和吸収分光スペクトルをFig. 4.2に

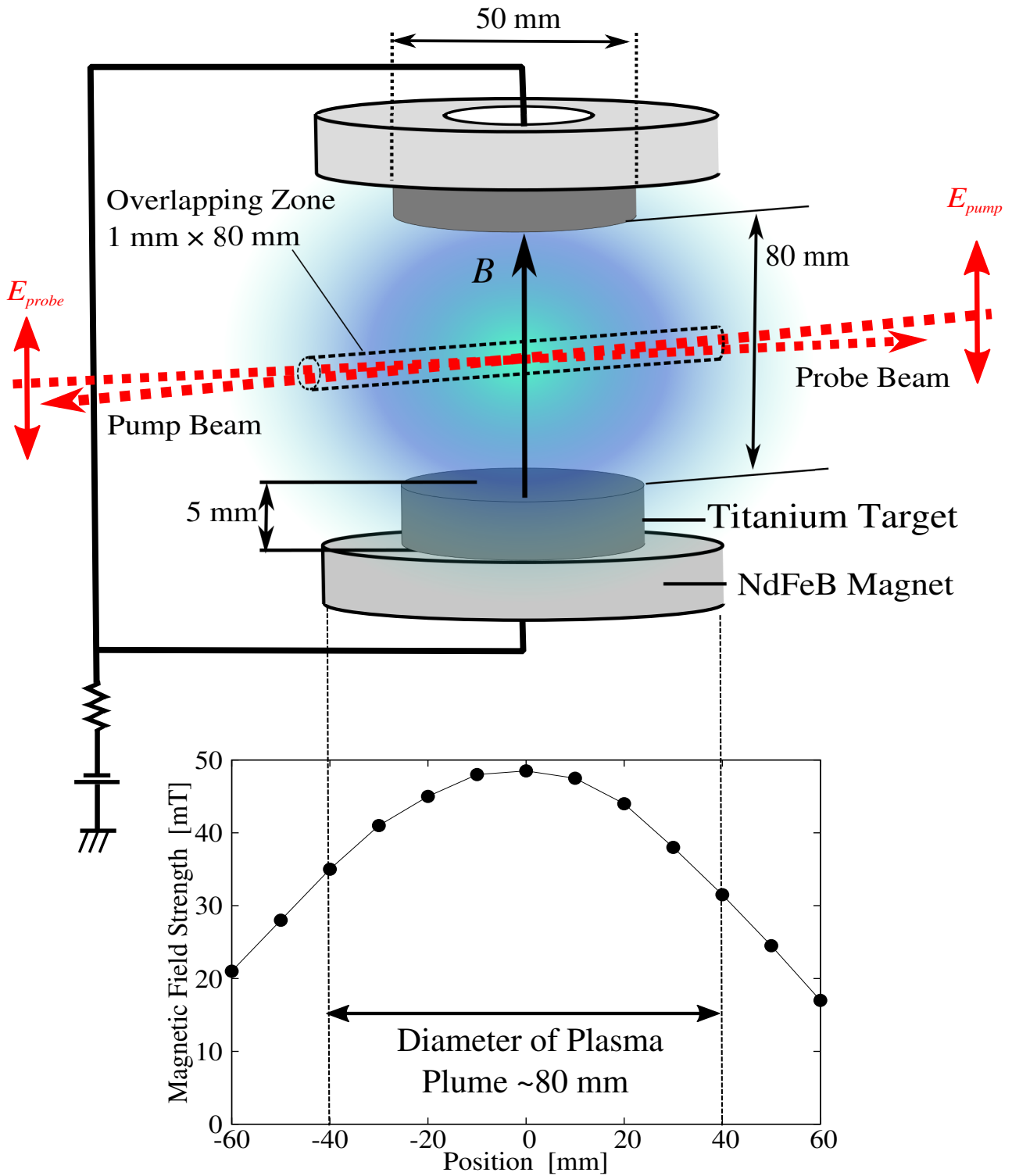


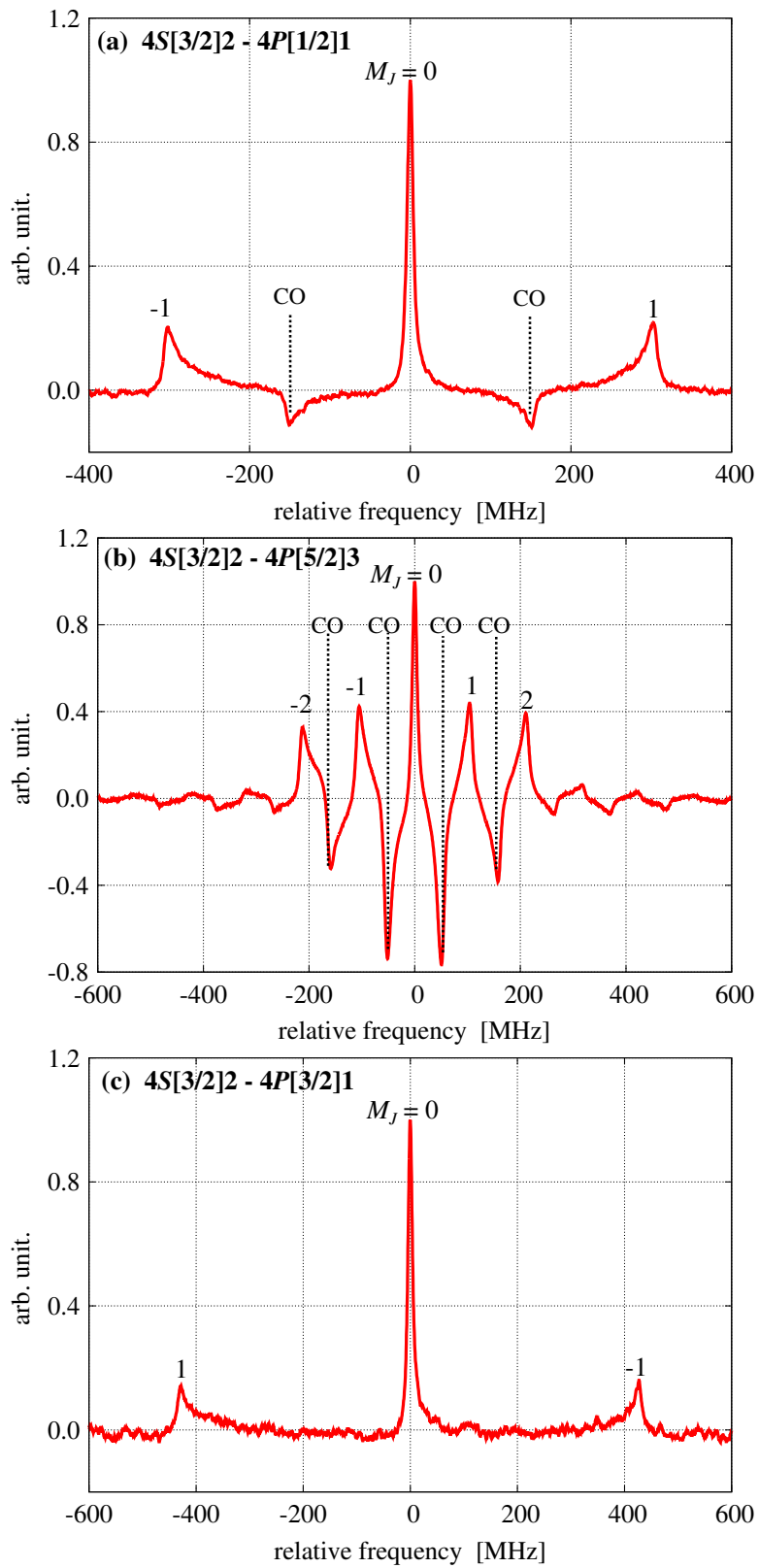
Fig 4.1: ガウスメータによって測定した対向ターゲット式スパッタ装置内の磁場強度分布

示す。このスペクトルは、第3章で示した方法で測定したロックイン検出信号である。測定対象は遷移  $4S[3/2]2 \rightarrow 4P[5/2]3$ 、 $4S[3/2]2 \rightarrow 4P[3/2]1$ 、および  $4S[3/2]2 \rightarrow 4P[1/2]1$  である。これらは  $^{40}\text{Ar}$  の電子エネルギー準位  $J$  の磁気準位  $M_J$  間の遷移に対応したゼーマンスペクトルである。また、レーザ光の偏光状態は直線偏光でスパッタ装置内部の磁場方向と平行になっているため、電子遷移の選択律は  $\Delta M_J = 0$  である。スペクトルのピーク付近に示した数字は対応する磁気準位である。観測したゼーマンスペクトルについて、 $M_J = 0$  線と  $M_J \neq 0$  では異なるライン形状を示している。 $M_J = 0$  のライン形状はピークに関して対称的であるが、 $M_J \neq 0$  は非対称な形状である。 $M_J \neq 0$  ラインの裾の形状が、 $M_J = 0$  のライン側(インナーウィング)では緩やかな変化であるのに対して、反対側(アウターウィング)の形状は急峻な変化である。このライン形状の差異は、スパッタ装置内の磁場強度分布と準安定状態アルゴン原子の空間分布に起因すると考えられる。ゼーマンスペクトルの分裂幅は外部磁場強度に比例しており、Fig. 4.1によると、プラズマブルームの外にも磁場強度分布がある。また、準安定状態の原子は拡散のために、プラズマブルームの外側にも分布があると考えられる。プラズマブルームの外側の比較的磁場強度が小さい領域に分布している準安定状態の原子もまた観測光と相互作用する。したがって  $M_J \neq 0$  スペクトルのインナーウィングの広がりは、このようなプラズマブルームの外側に分布している準安定状態の原子のスペクトル成分がオーバーラップすることによって生じると考えられる。

中性アルゴン原子のエネルギー準位および  $g_J$  因子について Table 4.1 に示す。これらの  $g_J$  因子は L. Minnhagen によって報告されている [17] ため、飽和吸収分光法によって得られた中性アルゴン原子のゼーマンスペクトルの分裂幅より、以下の式を用いて外部磁場強度  $B$  を評価することが可能である。

$$\nu_Z(M_J'') = \mu_B \Delta g_J M_J'' B \quad (4.1)$$

である。したがって、外部磁場強度  $B$  はゼーマン分裂幅  $\nu_Z(M_J'')$  から決定することが可能である。ここで、 $\Delta g_J$  はゼーマンスペクトルに寄与する上状態お

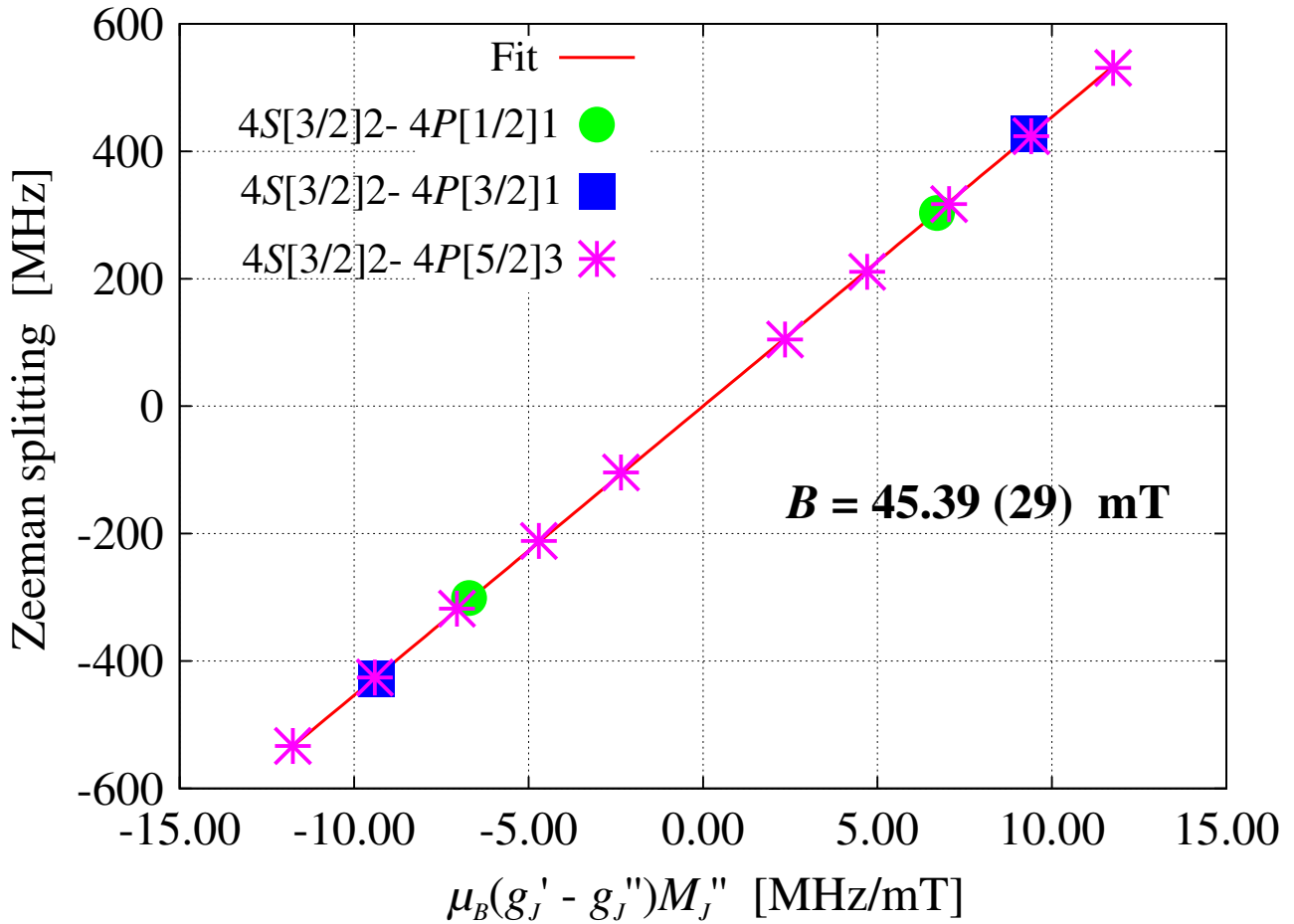
Fig 4.2:  $^{40}\text{Ar}$  原子の飽和吸収スペクトル

下向きの波形 CO は N 型のクロスオーバー線を表している。

よび下状態の $g_J$ 因子の差である。Eq. (4.1)を用いて回帰直線分析を行った結果をFig. 4.3に示す。プロットは遷移 $4S[3/2]2 \rightarrow 4P[5/2]3$ ,  $4S[3/2]2 \rightarrow 4P[3/2]1$ , および $4S[3/2]2 \rightarrow 4P[1/2]1$ におけるゼーマン分裂幅である。この直線の傾きが磁場強度であり、 $B = 45.39(29)$  mTとなった。

Table 4.1: 磁場評価のために用いた  $^{40}\text{Ar}$  の遷移と  $\Delta g_J$ 

Transition [17] [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Lower Level		Upper Level	
	Term	$g_J$	Term	$g_J$
12318.999	} $4S[3/2]2$	1.506	$4P[5/2]3$	1.338
12336.661			$4P[3/2]1$	1.985
10958.339			$4P[1/2]1$	1.380

Fig 4.3: 回帰分析法を用いた磁場  $B$  の評価

## 4.3 ゼーマンスペクトルの測定と $g_J$ 因子の解析

### 4.3.1 チタン原子のゼーマンスペクトル

チタン原子のゼーマンスペクトルの一例として $b^3F_J \rightarrow y^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) および  $a^5F_J \rightarrow z^5D_{J-1}$  ( $J = 3, 4, 5$ ) の飽和吸収分光スペクトルを Fig. 4.4 と Fig. 4.5 に示す。これらは、それぞれ異なるゼーマン分裂パターンを示している。また、5つの安定同位体に対応したスペクトルを観測した。これらの強度はチタンの安定同位体の天然存在比に比例しており、 $^{48}\text{Ti}$  に対して他の同位体スペクトルは10%程度の大きさで与えられている。しかしながら、奇数同位体 $^{47,49}\text{Ti}$ のスペクトル形状は複雑である。このスペクトル構造は奇数同位体が核スピン $I(^{47}\text{Ti}) = 5/2$ 、 $I(^{49}\text{Ti}) = 7/2$ を有するために生じる超微細構造間の電子遷移に対応している。さらにこの超微細構造は磁場との相互作用により複雑化している。一方で、 $^{48}\text{Ti}$ を含む偶数同位体は、核スピンは零であるため、このような超微細構造は存在しない。これらのゼーマンスペクトルは純粋な電子系の角運動量 $J$ と外部磁場の相互作用によって生じるため、それぞれの偶数同位体のスペクトルの分裂パターンは等しいことがわかる。また、偶数同位体におけるゼーマンスペクトルのライン形状は、前節にも述べたように、 $M_J = 0$ では対称であり、 $M_J \neq 0$ では非対称である。

Fig. 4.4 に示す遷移 $b^3F_J \rightarrow y^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) において $J = 3, 4$ ではスペクトルは分裂していない。これは、上状態および下状態の磁気準位の分裂幅がスペクトルの半値幅の範囲内で一致しているということを表している。一方で $b^3F_2 \rightarrow y^3F_2$ は四本のスペクトルに分裂している。このスペクトルのパターンは $\Delta J = 0$ 型のゼーマン分裂パターンと一致する。また、Fig. 4.5も同様に $\Delta J = \pm 1$ 型のゼーマン分裂を観測した。このようなゼーマンスペクトルの分裂幅から、それぞれの電子遷移における $\Delta g_J$ を評価することが可能である。

チタン原子のエネルギー準位図を Fig. 4.6 に示す。基底状態は $3d^24s^2 a^3F_2$ であり、これは偶数パリティである。電子配置 $3d^24s^2$ および $3d^34s$ に属する



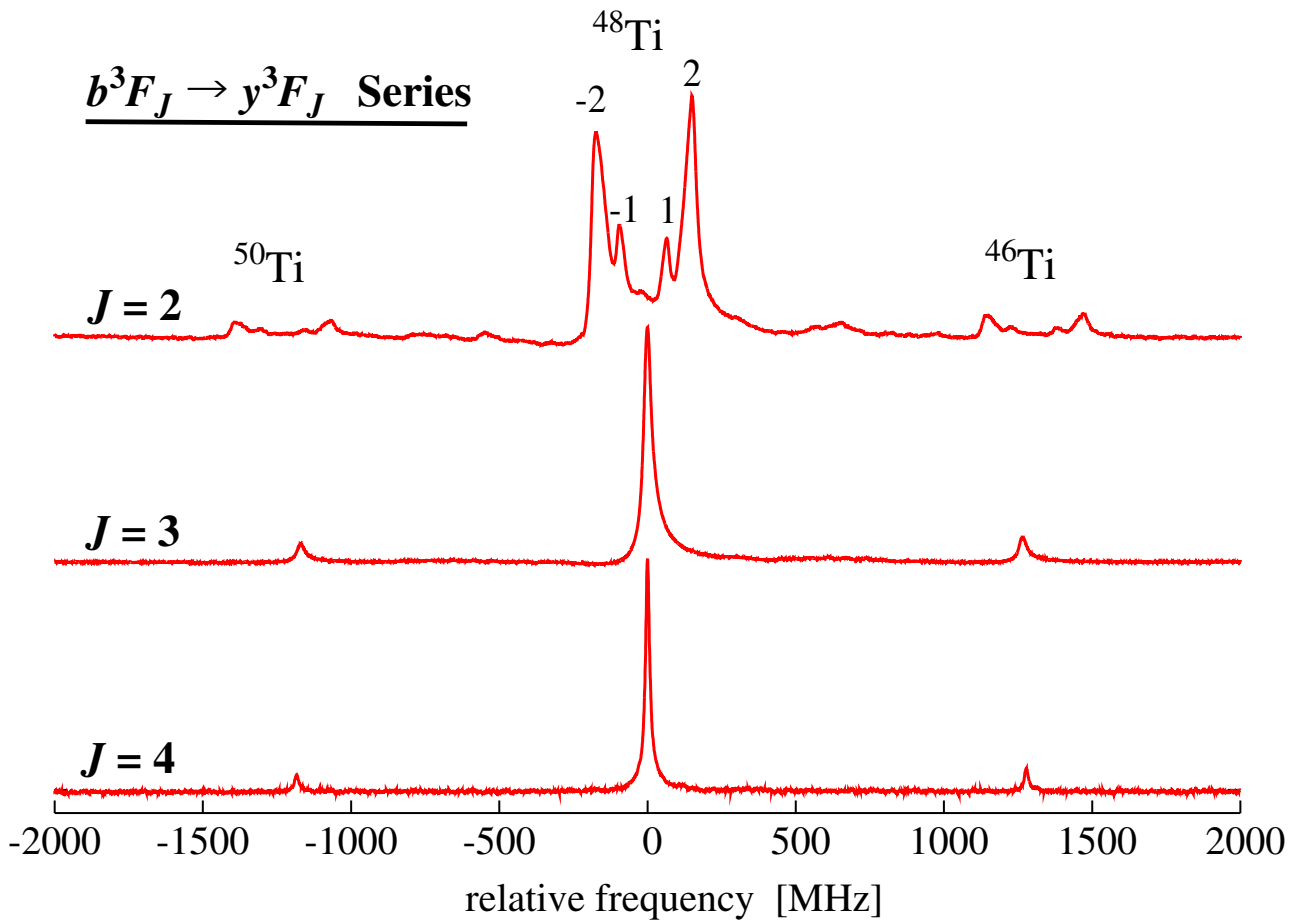


Fig 4.4:  $b^3F_J \rightarrow y^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) の飽和吸収スペクトル

$b^3F_2 \rightarrow y^3F_2$  は  $\Delta J = 0$  型のゼーマン分裂パターンが得られている。

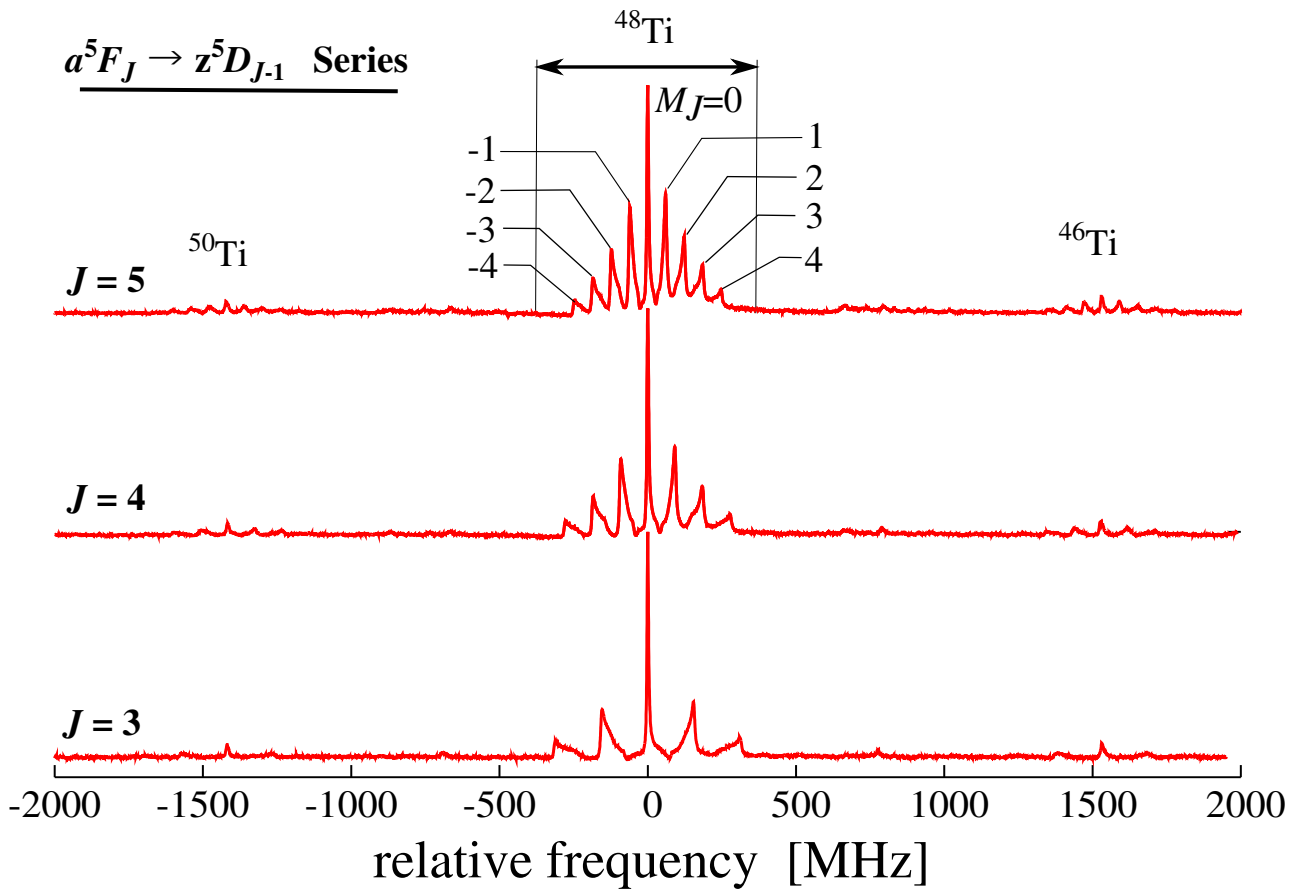


Fig 4.5:  $a^5F_J \rightarrow z^5D_{J-1}$  ( $J = 3, 4, 5$ ) の飽和吸収スペクトル

これらの分裂パターンは  $\Delta J = \pm 1$  型のゼーマン分裂に等しい。

エネルギー  $15,800 \text{ cm}^{-1}$  以下の電子状態は準安定状態である。電子配置  $3d^24s^2$  に属する電子状態から電子配置  $3d^24s4p$  に属する電子状態への遷移を  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$  と表すこととする。本研究では、遷移  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$ ,  $3d^34p$  および  $3d^34s \rightarrow 3d^24s4p$ ,  $3d^34p$  について飽和吸収スペクトルの測定を行った。本研究において測定した全てのスペクトルは準安定状態からの遷移である。測定した遷移には、 $\Delta L = 0, \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ , および  $\Delta J = 0, \pm 1$  型の電子遷移を含んでいる。また、 $b^3F_3 \rightarrow z^3P_2$  は、 $\Delta L = -2$  となり本来禁止遷移であるが、非常に大きな遷移確率を有することが知られている [18]。本研究においても比較的高い信号対雑音比で測定した。同様に禁止遷移  $b^3F_4 \rightarrow y^5D_3$  に対するゼーマンスペクトルが観測することができた。

偶数パリティの  $g_J$  因子を Table 4.2 に示す。Calc および Obs と表記した  $g_J$  因子は E. Stachowska[3] らによって報告された値である。これらの理論値は多電子配置ハートリー・フォック *ab initio* 計算法によって与えられている。またこの表の最後の列に後述する Eq. (4.2) によって求めた純粋な  $LS$  結合における  $g_J$  因子の値を示す。これらの比較を行うと、Obs と記した  $g_J$  と Eq. (4.2) を用いて評価した  $g_J$  は  $\sim 1.2\%$  の範囲で一致している。このことから偶数パリティ状態間の摂動効果は極めて小さいということがわかる。また、電子状態  $3d^3(^2P)4s \ b^3P_{1,2}$  における  $g_J$  因子の実測値はこれまで報告されていない。

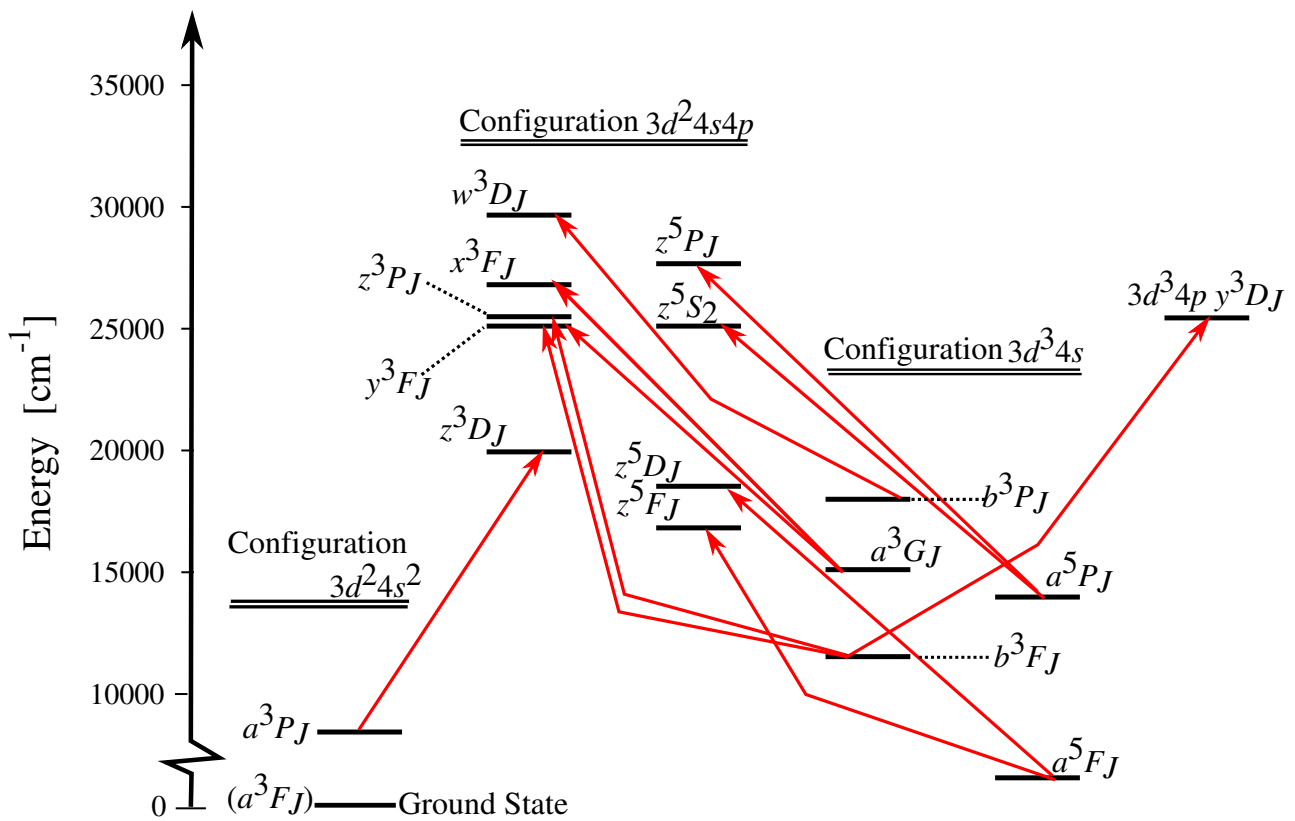


Fig 4.6: チタン原子のグロトリアン図

Table 4.2: チタン原子の偶数パリティ状態における  $g_J$  因子

Designation		Energy[18]	$g_J$ factors		
		[ $\text{cm}^{-1}$ ]	Calc.[3]	Obs.[3]	Eq. (4.2)
$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_1$	6556.833	-0.002		-0.002
	$a^5F_2$	6598.765	1.000	0.990	0.999
	$a^5F_3$	6661.006	1.25	1.250	1.250
	$a^5F_4$	6742.756	1.351	1.350	1.350
	$a^5F_5$	6842.962	1.401	1.410	1.400
$3d^3(^4P)4s$	$a^5P_1$	13981.773	2.503	2.500	2.503
	$a^5P_2$	14028.436	1.835	1.820	1.835
	$a^5P_3$	14105.634	1.668	1.660	1.668
$3d^24s^2$	$a^3P_1$	8492.422	1.501	1.500	1.501
	$a^3P_2$	8602.3441	1.495	1.490	1.501
$3d^3(^2P)4s$	$b^3P_1$	18061.387	1.482		1.501
	$b^3P_2$	18145.286	1.490		1.501
$3d^3(^4F)4s$	$b^3F_2$	11531.761	0.666	0.670	0.665
	$b^3F_3$	11639.8109	1.083	1.080	1.083
	$b^3F_4$	11776.812	1.248	1.260	1.250
$3d^3(^2G)4s$	$a^3G_3$	15108.111	0.750	0.740	0.749
	$a^3G_4$	15156.802	1.050	1.060	1.050
	$a^3G_5$	15220.393	1.199		1.200

### 4.3.2 奇数パリティ電子状態の $g_J$ の解析

前節にまとめた、アルゴン原子のゼーマン分裂から評価した磁場強度  $B = 45.39(29)$  mT と飽和吸収分光法によって測定した  $^{48}\text{Ti}$  のゼーマンスペクトル分裂幅から  $g_J$  因子を決定する。レーザ光の直線偏光と印加磁場の方向が平行である場合、ゼーマンスペクトルから上準位および下準位の  $g_J$  因子の差が評価できる。本研究では、他の電子状態からの摂動効果による偶数パリティ電子状態における  $g_J$  因子の偏差は少ないと仮定して、平行磁場条件のもとゼーマンスペクトルの測定を行い、奇数パリティ状態の  $g_J$  因子を決定する。

Table 4.3 に平行磁場条件におけるTi原子のゼーマン分裂幅から評価した  $\Delta g_J$  を示す。この表において、Eq. (4.2) とラベル付けした列は以下に示す式を用いて評価した  $\Delta g_J$  である。

$$g_J = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + g_s \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.2)$$

さらに、 $^{48}\text{Ti}$  における  $M_J = 0$  スペクトルの遷移周波数を測定した結果を示している。遷移周波数は20回測定した平均値であり、括弧は標準偏差である。周波数決定精度は  $\sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 30 \text{ MHz}$ ) である。また、分裂が観測されないスペクトルでも、 $\Delta g_J$  に対する上限値を評価することができる。この結果を Table 4.4 に示す。この表にはゼーマン分裂が生じなかったスペクトルの半値全幅も同様に示している。

ゼーマン分裂幅から決定した  $\Delta g_J$  と下状態(偶数パリティ状態)の  $g_J$  の和を取ることによって上状態(奇数パリティ状態)の  $g_J$  を決定することが可能である。下状態(偶数パリティ状態)の  $g_J$  は Eq. (4.2) を用いて決定した。この結果は Table 4.5 に示す。アスタリスクによってラベル付けした  $g_J$  因子は複数の遷移におけるゼーマンスペクトルから評価した値である。

この表には比較のために、1948年にC. E. Mooreによって報告された  $g_J$  因子を並べている。さらに、Eq. (4.2) によって与えられる  $g_J$  因子の計算値は純粋な  $LS$  結合における  $g_J$  因子であるから、実測値との一致はそれぞれの電子状態が純粋な  $LS$  結合状態であることを表している。すなわち、他の電

子状態からの摂動が小さいことを表している。エネルギーが  $20,000 \text{ cm}^{-1}$  以下の電子状態において、例えば電子状態  $3d^24s4p z^5F_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4, 5$ )、 $3d^24s4p z^5D_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ )、および  $3d^24s4p z^3D_J$  ( $J = 1, 2, 3$ ) の  $g_J$  因子は、Eq. (4.2) から評価した  $g_J$  因子と  $\pm 0.5\%$  の範囲で一致している。一方で、エネルギーが  $20,000 \text{ cm}^{-1}$  以上の電子状態においては、他の電子状態からの摂動に起因する  $g_J$  因子の差異が見られる。特に、 $25,000\text{--}25,800 \text{ cm}^{-1}$  範囲内に存在する電子状態  $3d^24s4p z^5S_2$  並びに  $3d^24s4p y^3F_2$  および  $3d^34p y^3D_{1,2}$  に対して、純粋な  $LS$  結合状態における  $g_J$  因子からの差異は顕著である (0.02 以上の差が生じている)。このような差異を比較するために、Fig. 4.7 に縦軸をエネルギー準位として、横軸を Eq. (4.2) から求めた  $g_J$  因子と本研究によって決定した  $g_J$  因子の差としてプロットしたグラフを示す。電子状態  $3d^24s4p y^5D_{0,1,2,3}$  の  $g_J$  因子は現在まで実測値は報告されていない。このため、C. Roth によって 1981 年に報告された *ab initio* 計算を用いて得られた値 [8] をプロットしている。この偏差は破線を用いて表している。電子状態  $3d^24s4p y^3F_2$  において、本研究によって決定した  $g_J$  は Eq. (4.2) による計算値から 0.129 の偏差があることがわかる。また、Fig. 4.4 に示した  $b^3F_{3,4} \rightarrow y^3F_{3,4}$  のゼーマンスペクトルは分裂していなかったが、 $b^3F_2 \rightarrow y^3F_2$  は  $\Delta J = 0$  型のゼーマン分裂パターンに等しいライン形状を示した。電子状態  $y^3F_2$  に対する  $g_J$  因子は純粋な  $LS$  結合から計算した値と大きな偏差を示すが、 $y^3F_{3,4}$  に対する  $g_J$  因子の偏差は見られない。さらに、Fig. 4.7 から、電子状態  $3d^24s4p z^5S_2$  における  $g_J$  因子は純粋な  $LS$  結合から計算した値よりも 0.196 だけ小さくなることがわかる。電子状態  $y^3F_2$  および  $z^5S_2$  の電子エネルギーの差は  $4.536 \text{ cm}^{-1}$  であり、非常に近接している。これほど近接した電子状態は、複数の電子状態が存在するチタン原子のエネルギー準位構造においても稀である。これらの電子状態の間に摂動が生じると考えられる。1991 年に P. Forsberg が電子遷移  $a^3F_{2,3} \rightarrow z^5S_2$  についてフーリエ変換分光スペクトルを報告している [19]。これは  $\Delta S = 1$  および  $\Delta L = 3$  であるから禁止遷移であるが、非常に高い感度で測定されている。この遷移確率は時間分解レーザ誘導蛍光分光法によって測定され、それぞれ、

$A(a^3F_3 \rightarrow z^5S_2) = 1.39 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 、および  $A(a^3F_2 \rightarrow z^5S_2) = 4.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [20] と与えられている。この遷移確率は許容遷移と同程度である。このような遷移が生じる理由として電子状態  $z^5S_2$  および  $y^3F_2$  の摂動の影響が考えられる。

また、Fig. 4.7 から明らかなように、電子状態  $3d^34p y^3D_2$  における  $g_J$  は Eq.(4.2) によって与えられる値から 0.098 だけ大きくなっている。さらに、 $y^3D_2$  状態に近接した電子状態  $3d^24s4p z^3P_2$  の  $g_J$  は  $-0.044$  の偏差を示している。電子状態  $3d^24s4p z^3P_2$  の  $g_J$  は電子遷移  $b^3F_3 \rightarrow z^3P_2$  におけるゼーマン分裂から評価した。このゼーマンスペクトルを Fig. 4.8 に示す。また、比較のために、 $b^3F_3 \rightarrow y^3D_2$  のゼーマンスペクトルを共に示す。 $b^3F_3 \rightarrow z^3P_2$  は  $\Delta L = 2$  であるから禁止遷移であるにもかかわらず、 $\Delta J = -1$  型のゼーマン分裂と同様のパターンとして観測した。これらの電子状態のエネルギー差は  $54.825 \text{ cm}^{-1}$  であり近接しており、電子状態間での相互作用が生じていることが Gangrsky et. al. が 1995 年に報告している [21]。彼らは、この摂動に起因して、電子遷移  $a^3P_2 \rightarrow y^3D_2$  において顕著な同位体シフトが与えられることを示している。さらに、彼らは、電子状態  $3d^24s4p y^3D_2$  および  $z^3P_2$ 、 $y^3D_2$  は互いに近接しており、これらの摂動を解析する必要があるという事を結論に述べている。このような摂動の影響が  $g_J$  因子の偏差を生じていると考えられる。



Table 4.3: ゼーマンスペクトル幅より評価したチタン原子に対する  $\Delta g_J$ 

Transition [cm <sup>-1</sup> ]	Diff [cm <sup>-1</sup> ]	Lower State[19]		Upper State[19, 5]		$\Delta g_J$	
		Designation		Designation		This Work	Eq. (4.2)
14020.77644 (5)	-0.00755	$3d^34s$	$b^3F_4$	$3d^2(^2P)4s4p(^2P)$	$y^5D_3$	0.235 (3)	0.250
11445.4300 (10)	-0.0019	$3d^24s^2$	$a^3P_1$	$3d2(^3F)4s4p(^3P)$	$z^3D_1$	-0.979 (7)	-1.002
11513.6184 (1)	-0.0025		$a^3P_1$		$z^3D_2$	-0.333 (4)	-0.334
11523.7135 (1)	-0.0054		$a^3P_2$		$z^3D_3$	-0.158 (1)	-0.167
11707.2830 (1)	0.0010	$3d^3(^2P)4s$	$b^3P_1$	$3d2(^3F)4s4p(^1P)$	$w^3D_2$	-0.287 (2)	-0.334
11766.9893 (7)	-0.0026		$b^3P_2$		$w^3D_3$	-0.145 (2)	-0.167
13853.9138 (2)	-0.0088	$3d^3(^4F)4s$	$b^3F_2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P)$	$z^3P_2$	0.374 (1)	0.417
13799.0901 (1)	-0.0098	$3d^3(^4F)4s$	$b^3F_3$	$3d^3(^4F)4p$	$y^3D_2$	0.182 (2)	0.083
13866.8822 (1)	-0.0107		$b^3F_4$		$y^3D_3$	0.083 (1)	0.083
13786.0472 (1)	-0.0121		$b^3F_2$		$y^3D_1$	-0.151 (2)	-0.167
13907.1416 (1)	-0.0133		$b^3F_2$		$y^3D_2$	0.600 (3)	0.501
14003.8873 (2)	-0.0066		$b^3F_3$		$y^3D_3$	0.250 (1)	0.250
13575.6496 (1)	-0.0043	$3d^3(^4F)4s$	$b^3F_2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P)$	$y^3F_2$	0.129 (4)	0.000
13695.4504 (1)	0.0103		$b^3F_2$		$y^3F_3$	0.414 (7)	0.417
11695.3015 (1)	-0.0067	$3d^3(^2G)4s$	$a^3G_3$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P)$	$x^3F_2$	-0.076 (1)	-0.083
11736.1295 (1)	-0.0055		$a^3G_4$		$x^3F_3$	0.035 (1)	0.033
11805.2550 (7)	-0.0099		$a^3G_5$		$x^3F_4$	0.049 (1)	0.050
10167.9383 (4)	0.0033	$3d^3(^2G)4s$	$a^3G_5$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P)$	$y^3F_4$	0.044 (2)	0.050
10997.2399 (1)	-0.0020	$3d^3(^4P)4s$	$a^5P_3$	$3d^2(^3F)4s4p(^3P)$	$z^5S_2$	0.138 (1)	0.334
11074.4379 (1)	-0.0021		$a^5P_2$		$z^5S_2$	-0.029 (1)	0.167
11121.1014 (1)	-0.0025		$a^5P_1$		$z^5S_2$	-0.695 (6)	-0.501
13634.6000(1)	-0.0030	$3d^3(^4P)4s$	$a^5P_3$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P)$	$z^5P_2$	0.128 (2)	0.167

Table 4.3: continued

Transition [cm <sup>-1</sup> ]	Diff [cm <sup>-1</sup> ]	Lower State[19]		Upper State[19, 5]		$\Delta g_J$	
		Designation		Designation		This Work	Eq. (4.2)
13636.9547(1)	-0.0102		$a^5P_2$		$z^5P_1$	0.654 (3)	0.668
13683.6170(2)	-0.0139		$a^5P_1$		$z^5P_1$	-0.012 (2)	0.000
13758.4628(1)	-0.0101		$a^5P_1$		$z^5P_2$	-0.702 (3)	-0.668
13782.1606(2)	-0.0063		$a^5P_3$		$z^5P_3$	-0.051 (1)	0.000
13859.3586(1)	-0.0093		$a^5P_2$		$z^5P_3$	-0.216 (3)	-0.167
11851.1837(1)	-0.0112	$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_4$	$3d^2(^3F)4s4p(^3P)$	$z^5D_3$	0.145 (2)	0.150
11852.1562(2)	-0.0087		$a^5F_5$		$z^5D_4$	0.097 (1)	0.100
11864.0482(1)	-0.0097		$a^5F_3$		$z^5D_2$	0.244 (3)	0.250
11884.0038(1)	-0.0072		$a^5F_2$		$z^5D_1$	0.494 (7)	0.501
11925.9359(1)	-0.0051		$a^5F_1$		$z^5D_1$	1.501 (2)	1.503
11932.9934(1)	-0.0091		$a^5F_3$		$z^5D_3$	0.243 (2)	0.250
11952.3671(1)	-0.0108		$a^5F_4$		$z^5D_4$	0.145 (1)	0.150
10214.1161(2)	0.0031	$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_3$	$3d^2(^3F)4s4p(^3P)$	$z^5F_2$	-0.244 (3)	-0.250
10218.3989(1)	0.0029		$a^5F_2$		$z^5F_1$	-1.002 (7)	-1.002
10232.2899(4)	0.0000		$a^5F_5$		$z^5F_4$	-0.049 (1)	-0.050
10318.2857(1)	0.0007		$a^5F_1$		$z^5F_2$	1.000 (3)	1.002
10362.6771(1)	0.0021		$a^5F_2$		$z^5F_3$	0.248 (2)	0.250
10472.6375(1)	0.0025		$a^5F_4$		$z^5F_5$	0.047 (3)	0.050

Table 4.4: ゼーマン分裂が観測されなかったスペクトルの半値全幅と  $\Delta g_J$  に対する上限値

Transition [cm <sup>-1</sup> ]	Diff [cm <sup>-1</sup> ]	Lower Designation	Upper Designation	$\Delta\nu$ [MHz]	$\Delta g_J$	
					This Work	Eq. (4.2)
13597.76823 (12)	-0.00677	$3d^34s a^1P_1$	$3d^24s4p z^1P_1$	40	0.016	0.000
10286.34866 (3)	0.00066	$3d^24s^2 a^1G_4$	$3d^24s4p z^1F_3$	36	0.016	0.000
13904.60700 (4)	-0.00400	$3d^34s a^1H_5$	$3d^34p z^1H_5$	29	0.002	0.000
10276.354753 (20)	0.00475	$3d^34s a^5F_2$	$3d^24s4p z^5F_2$	7	0.001	0.000
10300.435848 (27)	0.00485	$3d^34s a^5F_3$	$3d^24s4p z^5F_3$	6	0.000	0.000
10332.501982 (24)	0.00298	$3d^34s a^5F_4$	$3d^24s4p z^5F_4$	7	0.000	0.000
10372.427086 (21)	0.00309	$3d^34s a^5F_5$	$3d^24s4p z^5F_5$	6	0.000	0.000
13580.304527 (23)	-0.01347	$3d^3(^2P)4s b^3P_2$	$3d^2(^2P)4s4p(^2P) y^3P_1$	16	0.006	0.000
14179.09657 (39)	-0.01043	$3d^3(^2P)4s c^3P_1$	$3d^3(^4P)4p x^3P_1$	29	0.011	0.000
14264.707434 (54)	-0.00557	$3d^3(^2P)4s c^3P_1$	$3d^3(^4P)4p x^3P_1$	27	0.010	0.000
14203.019092 (32)	-0.00691	$3d^3(^2P)4s c^3P_2$	$3d^3(^4P)4p x^3P_2$	28	0.005	0.000
14272.390082 (54)	-0.00492	$3d^3(^2P)4s c^3P_0$	$3d^3(^4P)4p x^3P_1$	26	-	0.000
14288.630781 (193)	-0.00922	$3d^3(^2P)4s c^3P_1$	$3d^3(^4P)4p x^3P_2$	27	0.010	0.000
14259.360184 (83)	-0.00582	$3d^3(^2P)4s c^3P_1$	$3d^3(^4P)4p x^3P_0$	26	-	0.000
13665.808755 (4)	-0.01124	$3d^3(^2D)4s a^3D_3$	$3d^2(^3F)4s4p v^3D_3$	14	0.001	0.000
13587.407955 (364)	-0.00504	$3d^3(^4F)4s b^3F_3$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P) y^3F_3$	19	0.002	0.000
13611.514098 (27)	-0.00490	$3d^3(^4F)4s b^3F_4$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P) y^3F_4$	16	0.001	0.000

Table 4.5: チタン原子の奇数パリティ状態に対する $g_J$ 因子

Designation	Energy[19] [cm <sup>-1</sup> ]	$g_J$ factors				Remarks	
		This Work	Calc.[8]	Obs.[1]	Eq. (4.2)		
$3d^2(^3F)4s4p(^3P)$	$z^3D_1$	19937.855	0.522 (7)	0.502		0.498	$a^3P_1 \rightarrow z^3D_1$
	$z^3D_2$	20006.039	1.168 (4)	1.168	1.16	1.167	$a^3P_1 \rightarrow z^3D_2$
	$z^3D_3$	20126.062	1.343 (1)	1.334	1.34	1.334	$a^3P_2 \rightarrow z^3D_3$
$3d^2(^3F)4s4p(^1P)$	$y^3F_2$	25107.411	0.794 (4)	0.670		0.665	$b^3F_2 \rightarrow y^3F_2$
	$y^3F_3$	25227.222	1.079 (7)	1.081	1.06	1.083	$b^3F_2 \rightarrow y^3F_3$
	$y^3F_4$	25388.331	1.244 (2)	1.240	1.21	1.250	$a^3G_5 \rightarrow y^3F_4$
$3d^3(^4F)4p$	$y^3D_1$	25317.814	0.514 (2)	0.542	0.50	0.498	$b^3F_2 \rightarrow y^3D_1$
	$y^3D_2^*$	25438.908	1.265 (3)	1.283	1.17	1.167	$b^3F_2 \rightarrow y^3D_2$
			1.265 (2)				$b^3F_3 \rightarrow y^3D_2$
$y^3D_3^*$	25643.701	1.333 (1)	1.362	1.33	1.334	$b^3F_3 \rightarrow y^3D_3$	
		1.333 (1)				$b^3F_4 \rightarrow y^3D_3$	
$3d^2(^1D)4s4p(^3P)$	$z^3P_2$	25493.733	1.457 (1)	1.652	1.47	1.501	$b^3F_3 \rightarrow z^3P_2$
$3d^2(^1D)4s4p(^3P)$	$x^3F_2$	26803.420	0.673 (1)	0.675	0.66	0.665	$a^3G_3 \rightarrow x^3F_2$
	$x^3F_3$	26892.936	1.085 (1)	1.092	1.06	1.083	$a^3G_4 \rightarrow x^3F_3$
	$x^3F_4$	27025.659	1.249 (1)	1.254	1.23	1.250	$a^3G_5 \rightarrow x^3F_4$
$3d^2(^3F)4s4p(^1P)$	$w^3D_2$	29768.675	1.214 (2)	1.167	1.16	1.167	$b^3P_1 \rightarrow w^3D_2$
	$w^3D_3$	29912.286	1.356 (2)	1.338	1.34	1.334	$b^3P_2 \rightarrow z^3D_3$
$3d^2(^3F)4s4p(^3P)$	$z^5F_1$	16817.160	-0.003 (7)	0.001	0.00	-0.002	$a^5F_2 \rightarrow z^5F_1$
	$z^5F_2$	16875.124	0.998 (3)	1.001		0.999	$a^5F_1 \rightarrow z^5F_2$
	$z^5F_3$	16961.442	1.247 (2)	1.251	1.26	1.250	$a^5F_2 \rightarrow z^5F_3$
	$z^5F_4$	17075.258	1.351 (1)	1.346	1.34	1.350	$a^5F_5 \rightarrow z^5F_4$
	$z^5F_5$	17215.390	1.397 (3)	1.401	1.42	1.400	$a^5F_4 \rightarrow z^5F_5$

Table 4.5: continued

Designation	Energy[19] [cm <sup>-1</sup> ]	$g_J$ factors				Remarks
		This Work	Calc.[8]	Obs.[1]	Eq. (4.2)	
$3d^2(^3F)4s4p(^3P)$ $z^5D_1^*$	18482.774	1.499 (2)	1.497	1.65	1.501	$a^5F_1 \rightarrow z^5D_1$
		1.493 (7)				$a^5F_2 \rightarrow z^5D_1$
	18525.059	1.494 (3)	1.496	1.50	1.501	$a^5F_3 \rightarrow z^5D_2$
	18593.947	1.493 (2)	1.496	1.49	1.501	$a^5F_3 \rightarrow z^5D_3$
		1.495 (2)				$a^5F_4 \rightarrow z^5D_3$
18695.134	1.495 (1)	1.495	1.51	1.501	$a^5F_4 \rightarrow z^5D_4$	
$3d^2(^3F)4s4p(^3P)$ $z^5D_2^*$	25102.875	1.497 (1)				$a^5F_5 \rightarrow z^5D_4$
	27665.401	1.808 (1)	1.852	1.93	2.002	$a^5P_1 \rightarrow z^5S_2$
		1.806 (1)				$a^5P_2 \rightarrow z^5S_2$
$3d^2(^3P)4s4p(^3P)$ $z^5S_2^*$	27740.233	1.806 (6)				$a^5P_3 \rightarrow z^5S_2$
	27887.803	1.801 (3)	1.743		1.835	$a^5P_1 \rightarrow z^5P_2$
$3d^2(^3P)4s4p(^3P)$ $z^5P_1^*$	27665.401	1.796 (2)				$a^5P_3 \rightarrow z^5P_2$
		2.491 (2)	2.460		2.503	$a^5P_1 \rightarrow z^5P_1$
	27740.233	2.489 (3)				$a^5P_2 \rightarrow z^5P_1$
$3d^2(^3P)4s4p(^3P)$ $z^5P_2^*$	27740.233	1.801 (3)	1.743		1.835	$a^5P_1 \rightarrow z^5P_2$
		1.796 (2)				$a^5P_3 \rightarrow z^5P_2$
$3d^2(^3P)4s4p(^3P)$ $z^5P_3^*$	27887.803	1.617 (1)	1.574		1.668	$a^5P_3 \rightarrow z^5P_3$
		1.619 (3)				$a^5P_2 \rightarrow z^5P_3$

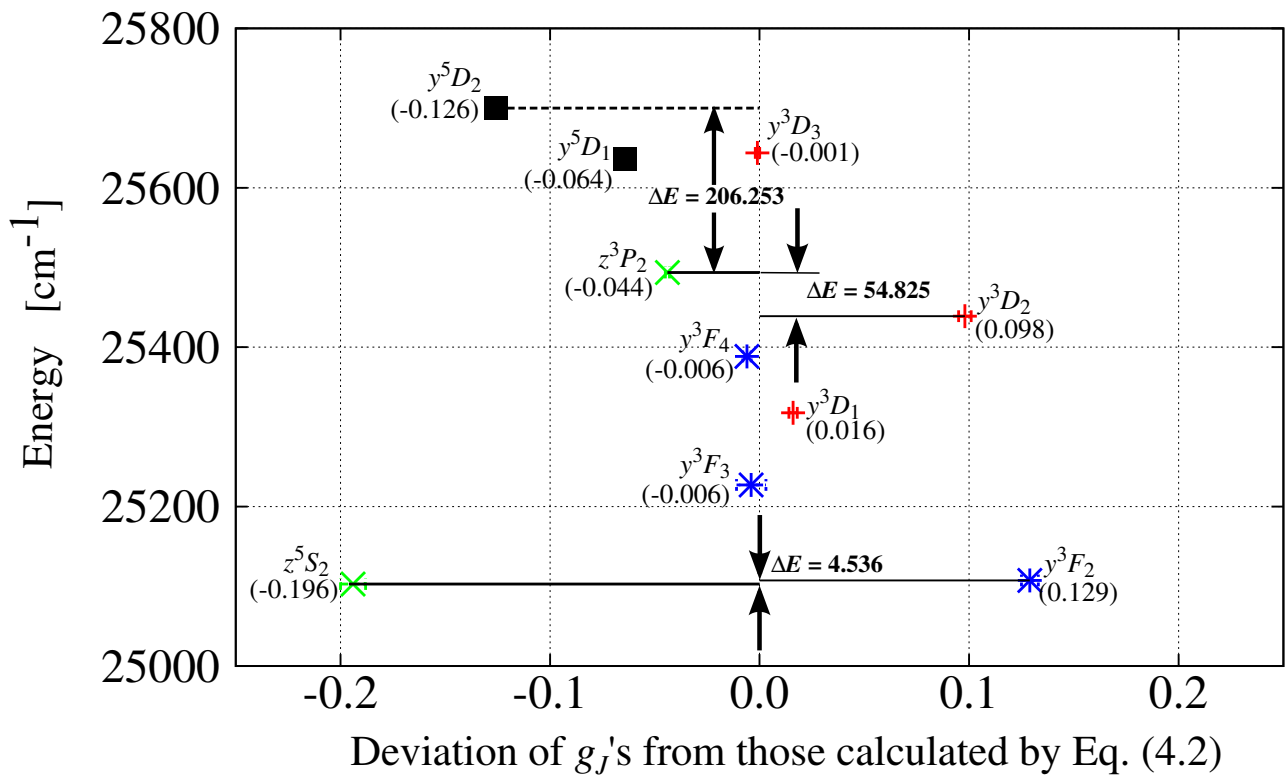
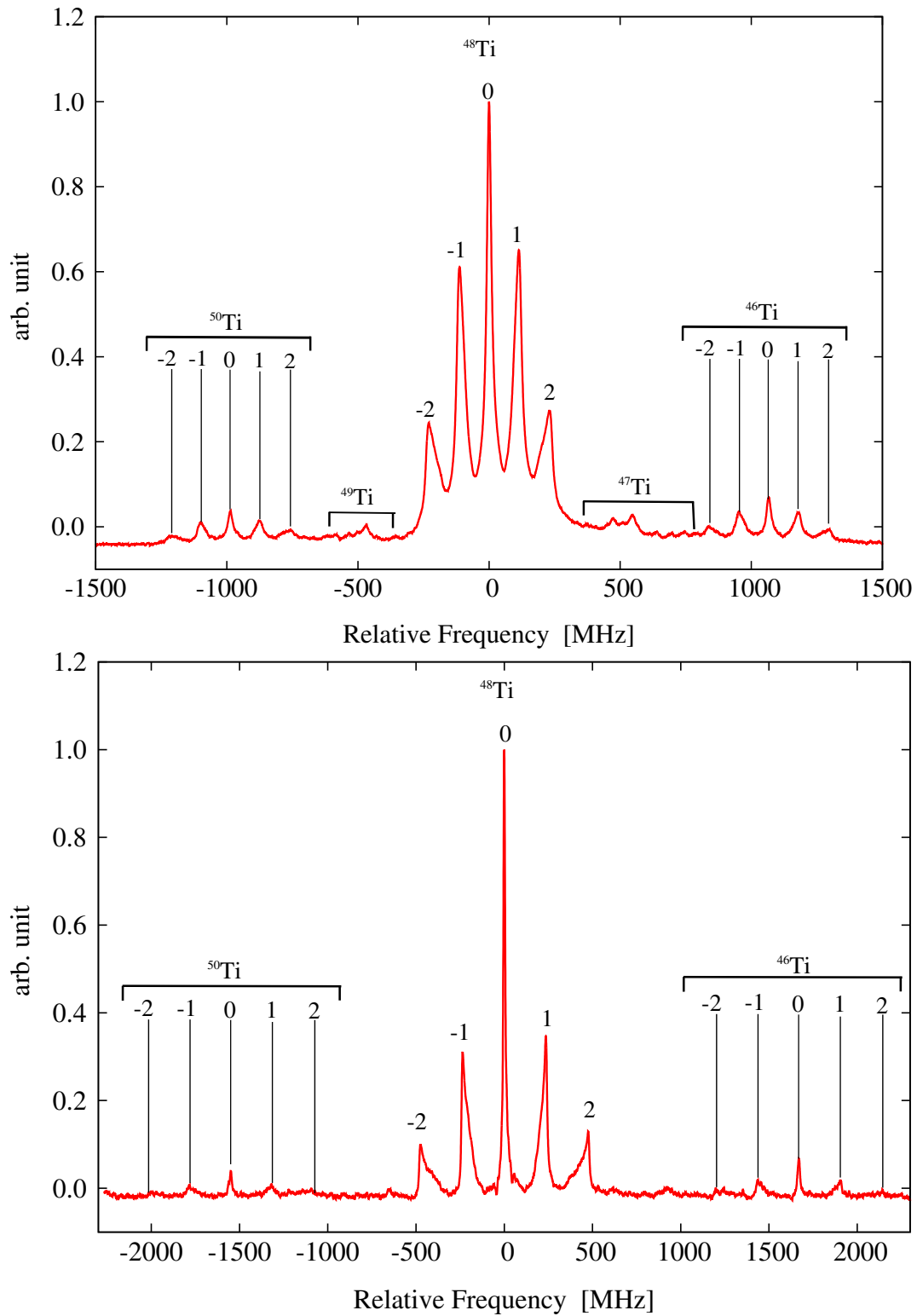


Fig 4.7: エネルギー  $25,000 - 25,800 \text{ cm}^{-1}$  における電子状態の  $g_J$  の理論値  $g_J^{\text{Eq. (4.2)}}$  の偏差

Fig 4.8:  $b^3F_3 \rightarrow y^3D_2$  および  $b^3F_3 \rightarrow z^3P_2$  の飽和吸収スペクトル

後者は  $\Delta L = 2$  の禁止遷移であるにも関わらず、 $\Delta J = -1$  型のゼーマン分裂を示す。

### 4.3.3 アルゴン原子のゼーマン分裂による磁場評価の有効性

4.2節でアルゴン原子のゼーマンスペクトルを用いて観測光線上の磁場強度の評価を行った。本研究のようにスパッタ装置を原子供給源として使用した場合、準安定状態のアルゴン原子とチタン原子の空間分布の差異が生じている可能性がある。仮に原子分布がスパッタ装置に導入したレーザー光軸上で異なる場合は、アルゴン原子によって評価した磁場強度をチタン原子のゼーマンスペクトルの解析に用いることは適切ではない。よってここでは、アルゴン原子のゼーマンスペクトルを用いて評価した磁場強度がチタン原子のゼーマンスペクトルの解析に対する有効性を確認する。この目的のために、上状態が共通となる二つの電子遷移に対してCombination Difference解析(以下ではCD解析とする)を用いた。この解析法の一例として、電子遷移 $b^3F_4 \rightarrow y^3D_3$ および $b^3F_3 \rightarrow y^3D_3$ に対して適用した場合の概略図をFig. 4.9に示す。これらの電子遷移は上状態が $y^3D_3$ で共通しているため、これらのゼーマン分裂幅の差 $\Delta\nu^{(1)} - \Delta\nu^{(2)}$ は下状態 $b^3F_3$ および $b^3F_2$ の $g_J$ 因子の差に比例する。したがって、CD解析は次のように表すことが可能である。

$$\Delta\nu^{(1)} - \Delta\nu^{(2)} = \mu_B \Delta g_J(b^3F_4, b^3F_3) M_J B \quad (4.3)$$

ここで、

$$\Delta g_J(b^3F_4, b^3F_3) = g_J(b^3F_4) - g_J(b^3F_3). \quad (4.4)$$

と定義する。すなわち、CD解析を行うことで、 $\Delta g_J$ を評価することが可能である。複数の遷移に対してCD解析を行った結果をTable 4.6に示す。また、この表には、比較のためにE. Stachowskaらによって報告された $g_J$ 因子[3]によって求めた $\Delta g$ およびEq. (4.4)によって求めた $\Delta g_J$ を示す。Eq. (4.3)に示すようにCD解析には磁場強度 $B$ を用いる必要があるが、これは、前節で示した方法で評価した磁場強度 $B = 45.39(29)$  mTを用いた。CD法によって評価した $\Delta g_J$ とTable 4.2の値から評価した $\Delta g_J$ と決定的な差異が生じなかった。したがって、アルゴン原子のゼーマン分裂によって評価した磁場強度 $B = 45.39(29)$  mTはチタン原子のゼーマンスペクトルの解析に適用することが可能である。



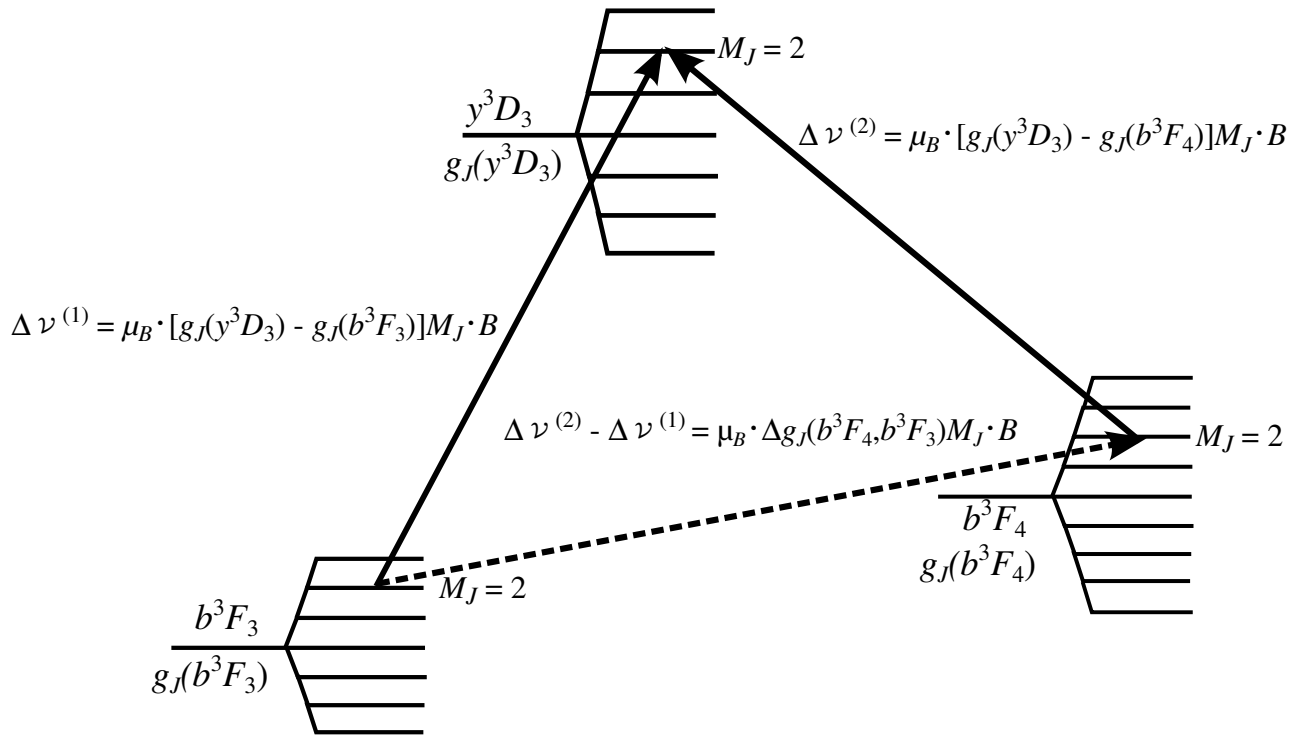


Fig 4.9: Combination difference 解析の一例

Table 4.6: Combination Difference 法によって得られた  $\Delta g_J$ 

Targets energy levels	Transitions		$\Delta g_J$ for the combination difference			
	$\Delta\nu^{(1)}$	$\Delta\nu^{(2)}$	Eq. (4.2)	Calc[3]	Obs[3]	This work
$b^3F_4, b^3F_3$	$b^3F_3 \rightarrow y^3D_3$	$b^3F_4 \rightarrow y^3D_3$	0.167	0.165	0.180	0.165 (3)
$b^3F_3, b^3F_2$	$b^3F_2 \rightarrow y^3D_2$	$b^3F_3 \rightarrow y^3D_2$	0.418	0.417	0.410	0.413 (3)
$a^5P_3, a^5P_1$	$a^5P_1 \rightarrow z^5S_2$	$a^5P_3 \rightarrow z^5S_2$	-0.835	-0.835	-0.840	-0.833 (7)
$a^5P_3, a^5P_1$	$a^5P_1 \rightarrow z^5P_2$	$a^5P_3 \rightarrow z^5P_2$	-0.835	-0.835	-0.840	-0.830 (5)
$a^5P_2, a^5P_1$	$a^5P_1 \rightarrow z^5P_1$	$a^5P_2 \rightarrow z^5P_1$	-0.668	-0.668	-0.680	-0.666 (5)
$a^5F_5, a^5F_4$	$a^5F_4 \rightarrow z^5D_4$	$a^5F_5 \rightarrow z^5D_4$	0.100	0.100	0.100	0.098 (5)
$a^5F_4, a^5F_3$	$a^5F_3 \rightarrow z^5D_3$	$a^5F_4 \rightarrow z^5D_3$	0.167	0.167	0.160	0.165 (4)
$a^5F_2, a^5F_1$	$a^5F_1 \rightarrow z^5D_1$	$a^5F_2 \rightarrow z^5D_1$	1.001	1.002		1.007 (9)

## 4.4 第4章のまとめ

波数帯域  $9,950\text{--}14,380\text{ cm}^{-1}$  の近赤外線領域に存在するチタン原子の電子遷移について飽和吸収分光法を用いて測定した。測定したスペクトルでは、対向ターゲット式スパッタ装置内の磁場との相互作用によって生じるゼーマンスペクトルを観測した。5つの安定同位体に基づくスペクトルのうち、偶数同位体である  $^{46}\text{Ti}$ 、 $^{48}\text{Ti}$ 、および  $^{50}\text{Ti}$  に対して微細構造におけるゼーマンスペクトルを観測した。これらのライン強度は天然存在比に依存しており、 $^{48}\text{Ti}$  のライン強度が最大となった。このため、最も信号対雑音比が高い  $^{48}\text{Ti}$  に対するゼーマンスペクトルの分裂幅からチタン原子の28種類の奇数パリティ電子状態に対する  $g_J$  因子を決定した。このうち、電子状態  $z^5P_{1,2,3}$  の  $g_J$  の実測値は、本研究によって初めて報告した。また、チタン原子の複数の電子遷移を対象にゼーマンスペクトルの Combination Difference 解析を行った結果、電子状態  $y^3F_2$  および  $y^3D_2$ 、 $z^3P_2$ 、 $z^5S_2$  に対する  $g_J$  因子の値は純粋な  $LS$  結合に対する値から大きく偏差を示すことがわかった。この偏差は、これらの電子状態間の相互作用によって生じること考えられる。本研究によって評価した  $g_J$  因子の値は、スパッタ法における分光法によるプラズマ診断に有効であると考えられる。また、今回の実験においてゼーマン分裂が観測されなかった遷移  $b^3F_{3,4} \rightarrow y^3F_{3,4}$  や  $a^5F_J \rightarrow z^5F_J$  などは、 $g_J$  因子の差が零であるため、磁場の影響を受けにくい。したがって、マグネトロンスパッタなどの磁場分布が複雑なプラズマ診断に有効であると考えられる。

## 引用文献

- [1] C. E. Moore. "Atomic Energy Levels". U. S. GPO, Washington D. C., I, 1949. NBS Circular 467.
- [2] A. Hese. "Atom- $g_J$ -Faktoren und Lebensdauern der  $z^3F$ -Terme im Titan I-Spektrum". Z. Naturforsch. A, **27(2)**:188, 1972.

- [3] E. Stachowska . "Fine structure analysis of the even parity configuration system in Ti I". *Z. Phys. D*, **42**:33–43, 1997.
- [4] U. Johann, J. Dembczynski, W. Ertner. "Experimental evidence for far configuration mixing effects on off-diagonal hfs interaction between the  $(3d + 4s)^{N+2}$  configurations of free atoms". *Z. Phys. A*, **303**(issue 1):7–12, (1981).
- [5] R. Aydin, E. Stachowska, U. Johann, J. Dembczyński, P. Unkel, W. Ertmer. "Sternheimer free determination of the  $^{47}\text{Ti}$  nuclear quadrupole moment from hyperfine structure measurements". *Z. Phys. D*, **15**(issue 4):281–291, 1990.
- [6] Harvey Elliott White. "Introduction to atomic spectra". (McGraw–Hill, New York, 1934).
- [7] Robert D. Cowan. "The theory of atomic structure and spectra". (University of California, Los Angeles, 1981).
- [8] C. Roth. "Effective interactions for the configuration  $3d^34p + 3d^24s4p + 3d4s^24p$  in the first spectrum of titanium". *Can. J. Chem.*, **60**:469–479, 1982.
- [9] M. Naoe, S. Yamanaka, Y. Hoshi. "Facing targets type of sputtering method for deposition of magnetic metal films at low temperature and high rate". *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**:646, 1980.
- [10] H. Lei, K. Ichikawa, Y. Hoshi, M. Wang, T. Uchida, Y. Sawada. "A study of deposition of ITO films on organic layer using facing target sputtering in Ar and Kr gases". *Thin Solid Films*, **518**(issue 11):2926–2929, 2010.
- [11] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Knoda, and Y. Hirose, T. Simada, and T. Hasegawa. "A transparent metal:Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$ ". *App. Phys. Lett.*, **86**:252101, 2005.
- [12] Y. Hoshi, H. Kato and K. Funatsu. "Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering". *Thin Solid Films*, **445**(issue 2):245–250, 2003.

- [13] Han-Ki Kim, D.-G. Kim, K.-S. Huh, S. H. Jeong, and K. I. Kim. "Plasma damage-free sputtering of indium tin oxide cathode layers for top-emitting organic light-emitting diodes". *App. Phys. Lett.*, **86**(issue 18):183503, 2005.
- [14] J. B Boffard, R O Jung, C. C Lin, and A E. Wendt. "Measurement of metastable and resonance level densities in rare-gas plasmas by optical emission spectroscopy". *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18**:035017, 2009.
- [15] A. Ricard. "Density and temperature in an inductively amplified magnetron discharge for titanium deposition". *J. Vac. Sci. Technol., A* **20**:1488, 2002.
- [16] M. Neuhäuser, S. Bärwulf, H. Hilgerg, E. Lugscheider, M. Riester. "Stimulated Emission of Radiation from GaAs  $p - n$  Junctions". *Surf. Coat. Technol.*, **116–119**:981–985, 1999.
- [17] L. Minnhagen. "Spectrum and the Energy Levels of Neutral Argon, Ar I". *J. Opt.Soc. Am.*, **63**:1185–1198, 1973.
- [18] E. B. Saloman. "Energy Levels and Observed Spectral Lines of Neutral and Singly Ionized Titanium, Ti I and Ti II". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **41**:013101, 2012.
- [19] P. Forsberg. "The Spectrum and Term System of Neutral Titanium, Ti I". *Phys. Scr.*, **44**:446–476, 1991.
- [20] P. L. Smith, M. Kühne. "Oscillator strengths of neutral titanium from hook method measurements in a furnace. I. Lines from the  $a^3F_{2,3,4}$  levels at 0, 0.021, and 0.048 eV". *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **362**:263–269, 1978.
- [21] Yu P Gangrsky, K P Marinova, and S G Zemlyanoi. " $J$  dependences of the isotope shifts in Ti I  $3d^24s^2a^3P$  and  $3d^34py^3D^O$  terms". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**:957–964, 1995.

## 第5章 飽和吸収分光法によるTi原子の 同位体効果の解析

### 5.1 まえがき

高分解能吸収分光法を用いて得られるチタン原子のドップラースペクトルはさまざまな研究者によって報告されている [1, 2, 3]。チタン原子は5つの安定同位体  $^{46, 47, 48, 49, 50}\text{Ti}$  を有し、それぞれの天然存在比は、8.25%、7.44%、73.72%、5.41%、および5.18%となる。このうち、奇数同位体  $^{47}\text{Ti}$  および  $^{49}\text{Ti}$  は核スピンを有し、それぞれ、 $5/2$  および  $7/2$  である。チタン原子の近赤外線領域におけるドップラースペクトルの幅は、室温で約 630 MHz であり、ドップラースペクトルにおいて、これらの同位体スペクトルを分解することは困難である。それゆえ、チタン原子の同位体効果を解析するためにはドップラーフリー分光法は重要である。光学スペクトルでは同位体ごとに異なる遷移周波数で観測される。チタン原子の同位体スペクトルの測定は、可視光線から紫外線領域において報告されている [4, 5, 6, 7, 8]。Gangrsky らは 1995 年に波長帯域 585–595 nm の電子遷移  $a^3P_J \rightarrow y^3D_J$ ,  $a^3P_J \rightarrow z^3P_J$  における同位体スペクトルを測定している [9]。彼らは、 $a^3P_J \rightarrow y^3D_J$  において、これらの同位体シフトが  $J$  に依存して特徴的な変化を示すことを報告している。この特徴的な変化は電子状態  $y^3D_J$  の特定質量シフト (SMS) が、電子状態  $y^3D_{1,3}$  の SMS と比較して異なるために生じている。このような同位体効果の  $J$  依存性は電子状態  $3d^34p\ y^3D_2$  と  $3d^24s4p\ z^3P_2$  との相互作用の結果であると結論付けている。さらに、Wei-Guo らによって 2009 年に電子遷移  $a^3F_J \rightarrow y^3D_J$  および  $a^3F_J \rightarrow y^3F_J$  の同位体シフトが報告されている [10]。彼らは高分解能原子線紫外線レーザー分光法

を用いて同位体スペクトルを測定した。この結果でも、 $a^3F_3 \rightarrow y^3D_2$  および  $a^3F_2 \rightarrow y^3F_2$  について特徴的な同位体シフトが得られたことを報告している。

チタン原子について同位体スペクトルの測定は、色素レーザーを用いて可視光線領域において測定されているが、近赤外線領域における同位体スペクトルの測定はほとんど行われていない。前章で示したように、本研究によってチタン原子の近赤外線領域および紫外線領域の飽和吸収分光スペクトルがチタンサファイアレーザーを用いて測定した。ここでは、チタン原子の飽和吸収スペクトルから  $^{46-50}\text{Ti}$  の周波数同位体シフトを測定し、これらの周波数シフトからチタン原子の同位体効果を評価する。このうち、奇数同位体  $^{47, 49}\text{Ti}$  は、超微細構造におけるゼーマン効果の影響で複雑なライン形状を示す。奇数同位体スペクトルのラインポジションを決定するために、超微細構造におけるゼーマン効果を中間磁場近似法を用いて評価した。また、同位体シフトを決定する物理定数である  $F_{ik}$  および  $M_{ik}^{SMS}$  をキングプロット解析法によって決定する。さらに、Combination Difference 解析法を適用することによって偶数パリティの電子配置  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  に属する電子状態の  $F_{ik}$  および  $M_{ik}^{SMS}$  を決定する。また、奇数パリティ電子配置  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  における電子配置間相互作用 (Configuration Interaction) の解析を行う。

## 5.2 同位体シフトとキングプロット解析

同位体スペクトルの一例として、遷移  $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J = 2, 3, 4$ ) の飽和吸収スペクトルの測定結果を Fig. 5.1 に示す。観測したスペクトルは5つの安定同位体  $^{46-50}\text{Ti}$  に対応しており、これらの相対強度は安定同位体の天然存在比に比例している (Table 5.1 を参照)。前章でも述べたように、このうち、偶数同位体である  $^{46}\text{Ti}$ 、 $^{48}\text{Ti}$ 、および  $^{50}\text{Ti}$  のスペクトルは電子系全角運動量  $J$  に由来するゼーマン分裂が生じている。 $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J = 2, 3, 4$ ) における偶数同位体は、 $\Delta J = \pm 1$  型のゼーマンスペクトルの分裂と同様のパターンとして観測した。これらのスペクトルの非摂動ラインポジションは  $M_J = 0$  のゼー

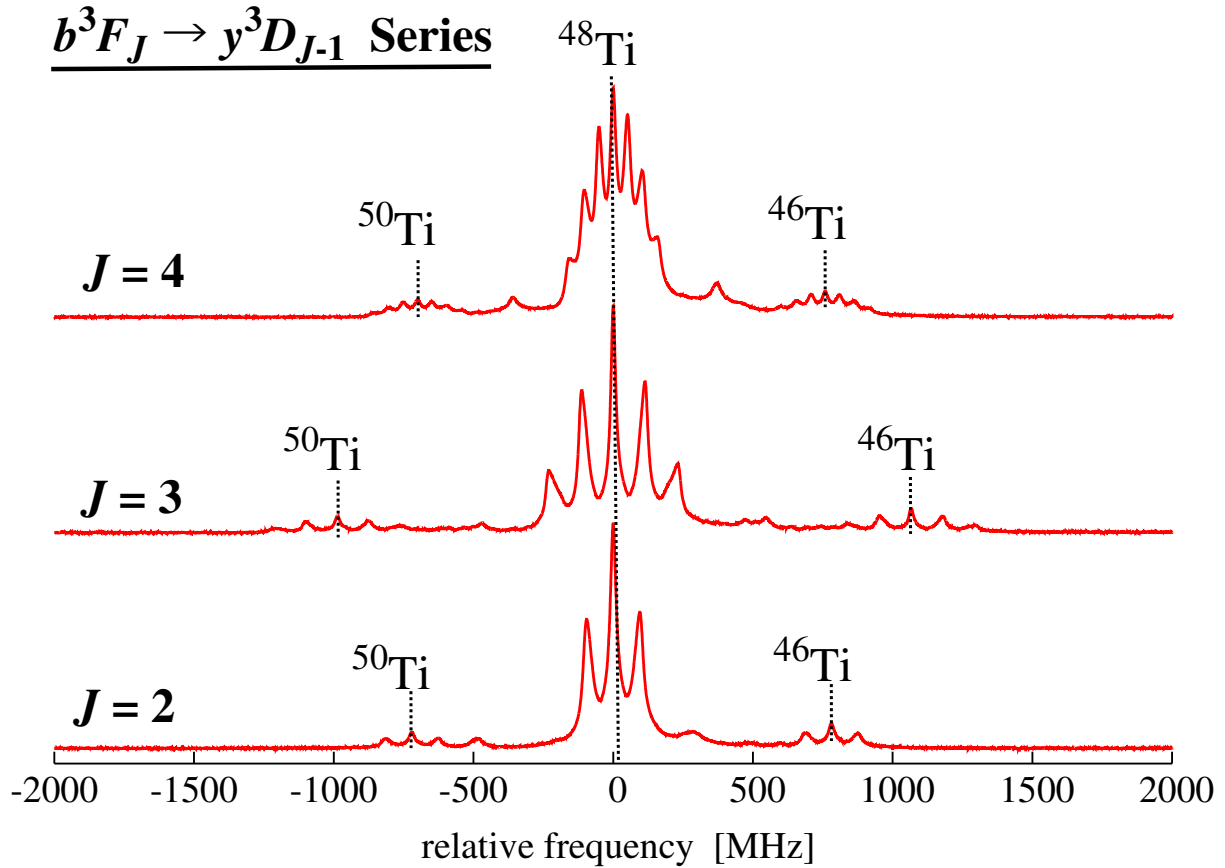


Fig 5.1:  $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J=2,3,4$ ) における飽和吸収スペクトル  
 これらは  $\Delta J = 1$ -型のゼーマン分裂パターンを示している。

マン成分であるから、偶数同位体の周波数シフトを得ることは比較的容易である。同位体シフトの大きさを  $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J=2,3,4$ ) で比較すると、 $b^3F_3 \rightarrow y^3D_2$  における  $^{46,50}\text{Ti}$  の同位体シフトは  $b^3F_2 \rightarrow y^3D_1$  および  $b^3F_4 \rightarrow y^3D_3$  のそれと比較して 300 MHz 程度大きい。偶数同位体に対して、奇数同位体のライン形状は複雑である。 $^{47}\text{Ti}$  および  $^{49}\text{Ti}$  はそれぞれ、核スピン  $I=5/2$  および  $I=7/2$  を有し、これらの電子状態は原子核との相互作用によって、超微細準位  $F$  が生じる。この超微細構造もまた外部磁場との相互作用により、さらに複雑に分裂する。奇数同位体に対して非摂動ラインポジションを決定するためには、超微細構造のゼーマン効果を解析する必要がある。

この目的のためには、上準位および下準位の超微細構造定数  $A_J$ 、 $B_J$  お

Table 5.1: Ti原子の同位体に関する諸特性

Isotote	Mass	Abundande	$I$	$\mu_I$ [nm]	$Q$ [fm <sup>2</sup> ]
<sup>46</sup> Ti	45.9526294 (14)	8.25 (3)	0		
<sup>47</sup> Ti	46.9517640 (11)	7.44 (2)	5/2	-0.78846(6)	+29(1)
<sup>48</sup> Ti	47.9479473 (11)	73.72 (3)	0		
<sup>49</sup> Ti	48.9478711 (11)	5.41 (2)	7/2	-1.10414(9)	+24(1)
<sup>50</sup> Ti	49.9447921 (12)	5.18 (2)	0		

よび、ランダ  $g_J$  因子が必要である。これらの物理定数を Table 5.2 にまとめる。中性チタン原子における準安定状態に対する超微細構造定数は、主に R. Aydin らによって原子ビーム磁気共鳴レーザー誘起蛍光法 (ABMR-LIRF) を用いて決定した値が報告されている [11]。また、 $3d^24s4p$  や  $3d^34p$  などに属する奇数パリティ状態は、ドップラーフリー分光法によって決定されている。例えば、 $y^3D_J$  ( $J = 1, 2$ ) および、 $z^3P_2$  の超微細構造定数は、Yu P. Gangrasky らによって報告されている。彼らは、580–590 nm 帯の色素レーザーを用いて遷移  $a^3P_J \rightarrow y^3D_J$ ,  $z^3P_J$  に対して測定した飽和吸収スペクトルから決定した。さらに、紫外線領域に存在する遷移  $a^3F_J \rightarrow y^3F_J$ ,  $y^3D_{J-1}$  の飽和吸収スペクトルが Wei-Guo Jin らによって原子ビーム紫外線レーザー分光法を用いて測定され、 $y^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) および  $y^3D_J$  ( $J = 1, 2, 3$ ) に対する超微細構造定数が報告された [10]。しかしながら、<sup>49</sup>Ti に対する  $3d^34s b^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) の  $A_J$ 、 $B_J$  定数は報告されていない。このような場合、次の関係式を用いることでこれらの値を推定することが可能である。

$$A^{47\text{Ti}}/A^{49\text{Ti}} = (\mu_I/I)_{47\text{Ti}}/(\mu_I/I)_{49\text{Ti}} = 0.99973(8) \quad (5.1)$$

$$B^{47\text{Ti}}/B^{49\text{Ti}} = (Q)_{47\text{Ti}}/(Q)_{49\text{Ti}} = 1.21(7) \quad (5.2)$$

上の関係式を用いて計算した超微細構造定数は Table 5.2 においてアスタリスクでラベル付けした。また、ランダの  $g_J$  因子は前章で示した解析の結果を用いることとした [12]。



超微細構造のゼーマンスペクトルの解析結果の一例を Fig. 5.2 に示す。それぞれのグラフにおいて、実測ラインは Observed、中間場近似法を用いて求めた  $^{47}\text{Ti}$  および  $^{49}\text{Ti}$  のそれぞれのゼーマン成分の周波数ポジションと線強度は縦棒グラフによって表した。Simulated と示したラインはそれぞれのゼーマン成分がローレンツ型の広がりを有していると仮定して計算した理論値である。実測ラインと理論ラインを比較して奇数同位体シフトを決定した。

本研究によって測定した中性チタン原子の同位体シフトの全てを Table 5.3–5.5 に示す。これらは近赤外線領域 695–1005 nm における 53 遷移および、紫外線領域 450 nm 帯の 3 遷移に対して飽和吸収分光法を用いて測定したものであり、超微細構造の解析によって得られた奇数同位体  $^{47}\text{Ti}$  および  $^{49}\text{Ti}$  の同位体シフトも同様に掲載している。奇数同位体スペクトルは、遷移確率が小さく、超微細分裂が大きい場合は観測が困難である。また、超微細構造のエネルギー分裂幅が小さい場合、奇数同位体スペクトルは左右対称型に近づく。このようなスペクトルはピークポジションから同位体シフトを決定した。さらに、比較のために過去に他の研究者によって報告された中性チタン原子の同位体シフトも同様に掲載している [4, 5, 6, 9, 10]。また、この表において、電子状態は E. B. Saloman [3] によって報告された電子コンフィグレーションの帰属に基づいている。これらの全ては偶数パリティ電子コンフィグレーションの  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  に属する電子状態からの遷移である。また、 $^{48}\text{Ti}$  の  $M_J = 0$  の絶対波数をその遷移波数とした。 $M_J = 0$  が観測されない  $\Delta J = 0$  型の遷移については周波数軸上に対称に分裂する  $M_J = \pm J$  のゼーマンスペクトルの中心位置を遷移波数とした。遷移波数は、ひとつの遷移について 5–10 回程度測定を行った平均値であり、括弧内の数値はその標準偏差である。絶対波数精度は約  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  である。

電子配置間遷移  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$  あるいは  $3d^34p$  における同位体スペクトルのラインポジションは周波数軸上に小さい順に  $^{46}\text{Ti} < ^{47}\text{Ti} < ^{48}\text{Ti} < ^{49}\text{Ti} < ^{50}\text{Ti}$  という順序で得られた。これに対して  $3d^34s \rightarrow 3d^24s4p$  は、 $^{50}\text{Ti} < \dots < ^{46}\text{Ti}$  という順番になった。しかしながら、 $3d^34s \rightarrow 3d^34p$  において、同位体スペクトルのラインの

周波数軸上の順序は電子遷移ごとに異なる結果となった。例えば、B. Furmannらによって報告された  $a^3H_J \rightarrow y^3H_J$  ( $J = 4, 5, 6$ ) [6] は  $^{46}\text{Ti} < \dots < ^{50}\text{Ti}$  と並ぶのに対して、電子遷移  $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J = 2, 3, 4$ ) においては、 $^{50}\text{Ti} < \dots < ^{46}\text{Ti}$  という順序になった。

電子遷移  $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J = 2, 3, 4$ ) において、 $b^3F_2 \rightarrow y^3D_1$  の同位体シフトは  $J = 3, 4$  に比べて300 MHz程大きくなった。この  $J$  に依存した同位体シフトの変化は、Yu P. Gangrskyらが測定した遷移  $a^3P_J \rightarrow y^3D_J$  [9] においても同様であり、 $a^3P_{1,2} \rightarrow y^3D_2$  は  $a^3P_{0,1,2} \rightarrow y^3D_{1,3}$  に比べて300MHz程度小さいことが報告されている。さらに、Wei-Guo Jinらによって測定された  $a^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  においても同様の傾向が得られることが報告されている。このような同位体シフトの  $J$  依存性は他の電子状態との摂動効果によって与えられる。Yu P. Gangrskyらは  $y^3D_2$  状態に見られる同位体シフトの異常性はエネルギー的に近接している  $z^3P_2$  との摂動効果によって生じている可能性が高いということを報告している。

一方で、L. Gianfrani et al. [4] らによって報告された遷移  $b^3F_4 \rightarrow y^3G_5$  における同位体シフトは、他の同位体シフトと比べて決定的に異なっている。この遷移は  $3d^34s \rightarrow 3d^24s4p$  であり、同位体スペクトルの順序は  $^{50}\text{Ti} < \dots < ^{46}\text{Ti}$  となる。一方で、彼らの報告は  $\Delta\nu^{50,48} = 858$  MHz および  $\Delta\nu^{46,48} = -785$  MHz であり、本研究によって与えられた同位体スペクトルの順序と異なる。後で詳細を述べる理由により、この遷移に対する同位体シフトは  $\Delta\nu^{50,48} = -785$  MHz、 $\Delta\nu^{46,48} = 858$  MHz であると結論づけた。

Table 5.2: チタン原子に対する超微細構造定数

Configuration	Level	$J$	$g_J$	$^{47}\text{Ti}$		$^{49}\text{Ti}$	
				$A_J$ [MHz]	$B_J$ [MHz]	$A_J$ [MHz]	$B_J$ [MHz]
<i>even states</i>							
$3d^3(^4F)4s$	$b^3F$	2[11]	0.665	-120.758	-20.828	(-120.7)	(-16.6)
		3[11]	1.083	-25.3916	-22.865	(-25.3)	(-18.3)
		4[11]	1.250	10.1520	-29.224	(10.1)	(-23.3)
<i>odd states</i>							
$3d^34p$	$y^3D$	1[9]	0.514	-140.7	0.8	-140.6	0.7
		2[9]	1.265	-80.1	10.5	-79.8	8.6
		3[9]	1.333	-11.52	-8.6	-11.58	-6.8

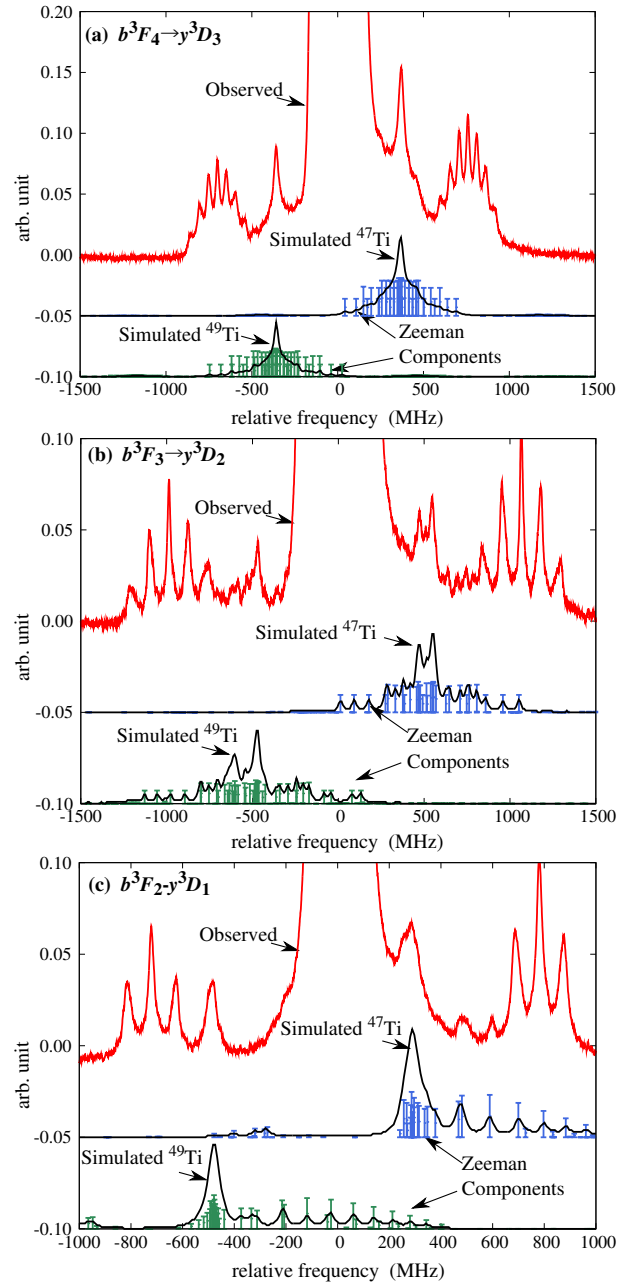


Fig 5.2:  $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$   $J = (2, 3, 4)$  における超微細構造ゼーマンスペクトルの実測と理論カーブの比較

また、測定した同位体シフトからキングプロット解析法を用いてそれぞれの遷移に対してフィールドシフト (FS) および特定質量シフト (SMS) の電子係数  $F_{ik}$ 、 $M_{ik}^{SMS}$  を評価した。キングプロット解析法の一例を Fig. 5.3 に示す。遷移  $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J = 2, 3, 4$ ) のように5つの同位体シフトが決定した場合、4つの測定点から直線 Eq. (2.94) を決定することが可能である。奇数同位体シフトの解析が困難である場合、 $\Delta\nu^{50,48}$  および  $\Delta\nu^{46,48}$  の2点から直線を評価した。縦軸および横軸のエラーバーは、それぞれ同位体スペクトルの周波数測定および核電荷半径の平均二乗偏差  $\Delta\langle r^2 \rangle$  の測定に対する誤差である。キングプロット直線の傾きおよび切片がそれぞれ  $F_{ik}$  および  $M_{ik}^{SMS} + M_{ik}^{NMS}$  に相当する。これらの誤差の評価は、核電荷半径の平均二乗偏差  $\Delta\langle r^2 \rangle$  に対する誤差および同位体スペクトルの周波数誤差を考慮して評価した。本研究によって得られた全ての遷移に対してキングプロット解析法を適用してそれぞれの電子係数  $F_{ik}$  および  $M_{ik}^{SMS}$  を決定した。この結果を Table 5.6–5.8 に示す。また、この表には過去の研究者より報告された同位体シフトについても同様にキングプロット解析を行った結果も掲載している。

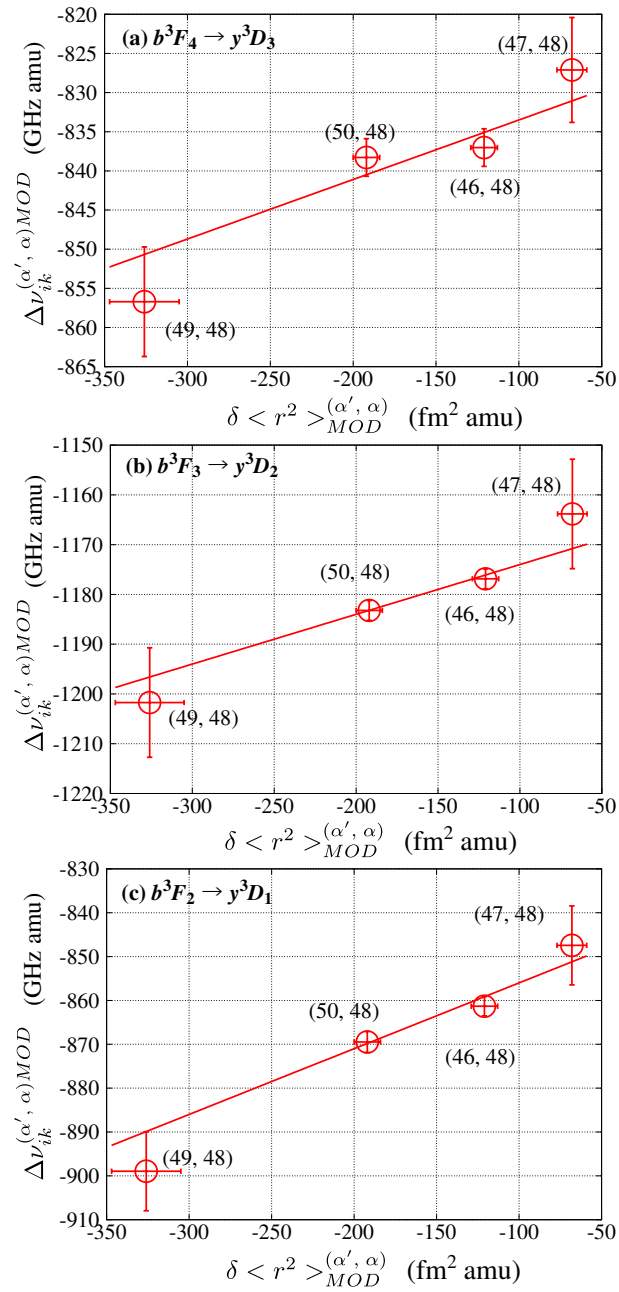
Fig 5.3:  $F_{ik}$  および  $M_{ik}^{SMS}$  の推定キングプロット法の一例 ( $b^3F_J \rightarrow y^3D_{J-1}$  ( $J = 2, 3, 4$ ))

Table 5.3: 電子遷移  $3d^34s \rightarrow 3d^24s4p$  における同位体シフトの実測値

Transition				Wavenumber [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Obs.-Ref. [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Isotope shift [MHz]			
Lower[3]	$J$	Upper[3]	$J$			50-48	49-48	47-48	46-48
$b^3F$	4	$y^3G$	5	15979.286		-785 (7)			858 (6) <sup>(a)</sup>
$b^3F$	3	$z^3P$	2	13853.9138 (2)	-0.0088	-1549 (2)	-792 (9)	812 (6)	1669 (2)
$a^3D$	1	$v^3D$	1	13814.4747 (1)	-0.0073	-1206 (5)	-635 (10)	624 (10)	1308 (3)
	2		2	13766.8098 (1)	-0.0032	-1210 (4)			1308 (4)
	3		3	13665.8088 (1)	-0.0113	-1208 (5)			1305 (5)
$b^3P$	1	$y^3P$	2	13744.3504 (1)	-0.0156	-1448 (5)	-757 (10)	756 (10)	1564 (5)
	0		1	13730.0949 (1)	-0.0141	-1438 (5)			1552 (5)
	1		1	13664.2009 (1)	-0.0111	-1430 (3)			1542 (3)
	2		2	13660.4579 (1)	-0.0121	-1446 (4)			1558 (4)
	1		0	13624.4348 (1)	-0.0082	-1419 (5)			1534 (3)
	2		1	13580.3045 (1)	-0.0135	-1430 (3)			1538 (3)
$b^3F$	2	$y^3F$	3	13695.4504 (1)	0.0103	-1175 (3)			1266 (3)
	4		4	13611.5141 (3)	-0.0049	-1184 (4)			1277 (4)
	3		3	13587.4080 (3)	-0.0049	-1170 (3)			1264 (3)
	2		2	13575.6496 (1)	-0.0043	-1219 (3)			1318 (3)
$a^5F$	1	$z^5D$	0	11905.8877 (1)	-0.0063	-1416 (3)	-730 (6)	745 (6)	1530 (3)
	2		1	11884.0038 (1)	-0.0072	-1412 (3)			1529 (3)
	3		2	11864.0482 (1)	-0.0097	-1418 (3)			1530 (3)
	4		3	11851.1837 (1)	-0.0112	-1416 (4)			1528 (4)
	5		4	11852.1562 (2)	-0.0087	-1420 (3)			1530 (3)
$a^3G$	5	$y^3G$	5	12529.7304 (1)	-0.0126	-493 (3)			539 (3)
	4		4	12457.8693 (1)	-0.0127	-503 (3)			548 (3)
	3		3	12390.8596 (2)	-0.0094	-521 (3)			572 (3)
$b^3P$	1	$w^3D$	2	11707.2830 (1)	0.0010	-544 (6)			601 (6)
	0		1	11665.7515 (1)	-0.0114	-590 (3)			641 (3)
$a^5P$	1	$z^5S$	2	11121.1014 (1)	-0.0025	-1330 (4)			1441 (4)
	2			11074.4379 (1)	-0.0021	-1331 (3)			1440 (3)
	3			10997.2399 (1)	-0.0020	-1244 (3)			1439 (3)
$a^5F$	5	$z^5F$	5	10372.4271 (1)	0.0031	-1457 (1)			1574 (1)
	2		3	10362.6771 (1)	0.0021	-1460 (2)			1575 (2)
	4		4	10332.5020 (1)	0.0030	-1458 (2)			1576 (2)
	1		2	10318.2858 (1)	0.0007	-1459 (2)			1575 (2)
	3		3	10300.4359 (1)	0.0048	-1459 (2)			1574 (2)
	2		2	10276.3548 (1)	0.0048	-1461 (2)			1577 (2)
	2		1	10218.3990 (2)	0.0030	-1459 (2)			1575 (2)
	3		2	10214.1162 (1)	0.0032	-1461 (3)			1575 (3)

(a) L. Gianfrani reported IS were  $\Delta\nu^{(50\ 48)} = 858$  MHz and  $\Delta\nu^{(46\ 48)} = -785$  MHz. The values in the table are changed.

Table 5.4: 電子遷移  $3d^34s \rightarrow 3d^34p$  における同位体シフトの実測値

Transition				Wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	Obs.-Ref. [cm <sup>-1</sup> ]	Isotope shift [MHz]			
Lower[3]	<i>J</i>	Upper[3]	<i>J</i>			50-48	49-48	47-48	46-48
<i>a</i> <sup>5</sup> <i>F</i>	3	<i>y</i> <sup>5</sup> <i>F</i>	3	22041.7801 (4)	0.0051	646 (5)			-680 (5)
	4		4	22045.6258 (12)	0.0008	645 (5)			-682 (5)
	5		5	22053.0944 (20)	0.0004	640 (6)			-676 (6)
<i>a</i> <sup>3</sup> <i>H</i>	6	<i>y</i> <sup>3</sup> <i>H</i>	6	17492.609		543.3 (20)	293.5 (51)	-270.5 (55)	-576.5 (24) <sup>[6]</sup>
	5		5	17418.386		534.7 (37)	288.3 (68)	-269.3 (71)	-565.7 (41) <sup>[6]</sup>
	4		4	17416.839		514.1 (24)	284.6 (27)	-252.8 (28)	-542.0 (23) <sup>[6]</sup>
<i>b</i> <sup>1</sup> <i>G</i>	4	<i>y</i> <sup>3</sup> <i>H</i>	4	17166.495		490.0 (48)	260.0 (39)	-236.5 (39)	-510.0 (27) <sup>[6]</sup>
<i>a</i> <sup>3</sup> <i>H</i>	4	<i>z</i> <sup>1</sup> <i>H</i>	5	16663.004		231.0 (24)	132.5 (54)	-104.6 (71)	-233.3 (20) <sup>[6]</sup>
<i>b</i> <sup>1</sup> <i>G</i>	4	<i>z</i> <sup>1</sup> <i>H</i>	5	16412.667		195.0 (48)	111.5 (30)	-90.2 (21)	-199.5 (42) <sup>[6]</sup>
<i>c</i> <sup>3</sup> <i>P</i>	1	<i>x</i> <sup>3</sup> <i>P</i>	2	14288.6308 (6)	-0.0092	-921 (5)	-475 (10)	482 (10)	1000 (5)
	0		1	14272.3901 (2)	-0.0049	-941 (3)	-486 (10)	486 (10)	1018 (3)
	1		1	14264.7074 (2)	-0.0056	-949 (5)			1022 (5)
	1		0	14259.3602 (3)	-0.0058	-964 (2)	-498 (5)	506 (5)	1041 (2)
	2		2	14203.0191 (1)	-0.0069	-916 (2)	-467 (10)	476 (10)	991 (2)
	2		1	14179.0966 (1)	-0.0104	-963 (3)			1040 (5)
<i>a</i> <sup>1</sup> <i>H</i>	5	<i>z</i> <sup>1</sup> <i>H</i>	5	13904.6070 (1)	-0.0040	102 (1)			-100 (1)
<i>b</i> <sup>3</sup> <i>F</i>	4	<i>y</i> <sup>3</sup> <i>D</i>	3	13866.8822 (1)	-0.0107	-699 (2)	-365 (3)	366 (3)	759 (2)
	3		2	13799.0901 (1)	-0.0098	-985 (2)	-512 (4)	515 (4)	1066 (2)
	2		1	13786.0472 (1)	-0.0121	-725 (2)	-383 (4)	370 (4)	780 (2)



Table 5.5: 電子遷移  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$ ,  $3d^34p$  における同位体シフトの実測値

Transition				Wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	Obs.-Ref. [cm <sup>-1</sup> ]	Isotope shift [MHz]			
Lower[3]	<i>J</i>	Upper[3]	<i>J</i>			50-48	49-48	47-48	46-48
$3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$									
$a^3F$	2	$x^3G$	3	29914.7292		812 (11)			-851 (5) <sup>[4]</sup>
$a^3F$	2	$y^3F$	3	25227.2211		1216.8 (24)	640.4 (21)	-628.2 (24)	-1303.3 (18) <sup>[10]</sup>
	3		4	25218.1939		1215.6 (19)	638.5 (21)	-627.6 (22)	-1305.2 (18) <sup>[10]</sup>
	2	2	25107.4107		1172.2 (20)	619.8 (21)	-595.3 (21)	-1241.7 (20) <sup>[10]</sup>	
	3	3	25057.0870		1215.6 (19)	638.5 (21)	-627.6 (22)	-1305.2 (18) <sup>[10]</sup>	
$a^3F$	4		4	25001.4550		1183 (18)			-1274 (9) <sup>[13]</sup>
	2	$z^5D$	2	18525.049		729.0 (90)			-771.0 (60) <sup>[5]</sup>
	3		4	18524.998		735.0 (60)			-768.0 (60) <sup>[5]</sup>
	2		1	18482.772		734.0 (60)			-767.0 (60) <sup>[5]</sup>
	3		3	18423.819		729.0 (60)			-768.0 (60) <sup>[5]</sup>
	3		2	18354.912		735.0 (90)			-762.0 (120) <sup>[5]</sup>
	4		4	18308.260		734.4 (48)			-776.1 (48) <sup>[5]</sup>
4	3		18207.065		735.0 (90)			-774.0 (60) <sup>[5]</sup>	
$a^3P$	1	$z^3P$	0	17082.494		661.0 (35)	347.0 (55)	-335.3 (45)	-697.0 (35) <sup>[6]</sup>
	1		2	17001.316		845.8 (54)	444.3 (57)	-430.8 (54)	-897.5 (75) <sup>[9]</sup>
	2		2	16891.396		838.7 (102)	436.4 (96)	-419.1 (84)	-885.7 (98) <sup>[9]</sup>
$a^3P$	0	$z^3S$	1	16484.507		637.6 (42)	341.7 (60)	-315.7 (53)	-661.4 (46) <sup>[6]</sup>
	1		1	16428.698		627.9 (52)	348.4 (51)	-310.1 (51)	-662.8 (60) <sup>[6]</sup>
$a^3P$	1	$y^3F$	2	16614.993		1171.8 (24)	614.9 (57)	-594.9 (51)	-1237.8 (45) <sup>[6]</sup>
$a^1G$	4	$z^1G$	4	12576.4939 (3)	-0.0061	984 (2)	522 (10)	-501 (10)	-1044 (2)
$a^3P$	2	$z^3D$	3	11523.7135 (1)	-0.0054	558 (2)			-586 (2)
	1		2	11513.6184 (1)	-0.0025	554 (2)			-584 (2)
	0		1	11501.2359 (1)	-0.0021	544 (2)			-572 (2)
$a^1G$	4	$z^1F$	3	10286.3487 (1)	0.0007	825 (2)			-866 (2)
$3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$									
$a^3F$	2	$y^3D$	1	25324.983		1631.4 (28)	860.4 (25)	-837.2 (27)	-1745.0 (26) <sup>[10]</sup>
	3		2	25275.886		1403.3 (24)	747.8 (21)	-710.8 (20)	-1487.4 (20) <sup>[10]</sup>
	4		3	25263.945		1667.2 (24)	878.3 (27)	-857.1 (21)	-1780.4 (20) <sup>[10]</sup>
$a^3P$	2	$y^3D$	3	17041.363		1670.2 (98)	883.2 (24)	-850.6 (112)	-1776.0 (90) <sup>[9]</sup>
	1		2	16946.492		1400.8 (96)	739.6 (90)	-720.8 (60)	-1506.5 (45) <sup>[9]</sup>
	0		1	16881.203		1663.5 (110)	876.6 (90)	-846.3 (79)	-1769.1 (82) <sup>[9]</sup>
	2		2	16836.570		1400.8 (96)	739.6 (90)	-718.6 (60)	-1497.5 (45) <sup>[9]</sup>
	1		1	16825.397		1678.5 (87)	890.5 (60)	-855.1 (52)	-1785.7 (105) <sup>[9]</sup>
	2		1	16715.479		1667.8 (45)	883.1 (62)	-848.2 (48)	-1774.1 (63) <sup>[9]</sup>

Table 5.6: 電子遷移  $3d^34s \rightarrow 3d^24s4p$  における  $F_{ik}$  および  $M_{ik}^{SMS}$ 

Transition		Wavenumber		Obs.-Ref.	$F_{ik}$	$M_{ik}^{SMS}$
Lower[3]	$J$	Upper[3]	$J$	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{GHz}/\text{fm}^2$ ]	[ $10^3 \text{ GHz amu}$ ]
$b^3F$	4	$y^3G$	5	15979.286	-0.08 (18) <sup>(a)</sup>	-1.218 (46) <sup>[4](a)</sup>
$b^3F$	3	$z^3P$	2	13853.9138 (2)	-0.0088	0.16 (12)
$a^3D$	1	$v^3D$	1	13814.4747 (1)	-0.0073	0.15 (21)
	2		2	13766.8098 (1)	-0.0032	0.09 (23)
	3		3	13665.8088 (1)	-0.0113	0.10 (24)
$b^3P$	1	$y^3P$	2	13744.3504 (1)	-0.0156	0.20 (23)
	0		1	13730.0949 (1)	-0.0141	0.15 (16)
	1		1	13664.2009 (1)	-0.0111	0.12 (16)
	2		2	13660.4579 (1)	-0.0121	0.19 (22)
	1		0	13624.4348 (1)	-0.0082	0.12 (16)
	2		1	13580.3045 (1)	-0.0135	0.14 (25)
$b^3F$	2	$y^3F$	3	13695.4504 (1)	0.0103	0.15 (17)
	4		4	13611.5141 (3)	-0.0049	0.13 (21)
	3		3	13587.4080 (3)	-0.0049	0.09 (15)
	2		2	13575.6496 (1)	-0.0043	0.09 (15)
$a^5F$	1	$z^5D$	0	11905.8877 (1)	-0.0063	0.11 (13)
	2		1	11884.0038 (1)	-0.0072	0.06 (14)
	3		2	11864.0482 (1)	-0.0097	0.15 (17)
	4		3	11851.1837 (1)	-0.0112	0.15 (21)
	5		4	11852.1562 (2)	-0.0087	0.19 (18)
$a^3G$	5	$y^3G$	5	12529.7304 (1)	-0.0126	-0.05 (11)
	4		4	12457.8693 (1)	-0.0127	-0.03 (11)
	3		3	12390.8596 (2)	-0.0094	-0.10 (9)
$b^3P$	1	$w^3D$	2	11707.2830 (1)	0.0010	-0.16 (20)
	0		1	11665.7515 (1)	-0.0114	-0.01 (12)
$a^5P$	1	$z^5S$	2	11121.1014 (1)	-0.0025	0.04 (18)
	2			11074.4379 (1)	-0.0021	0.07 (14)
	3			10997.2399 (1)	-0.0020	0.07 (14)
$a^5F$	5	$z^5F$	5	10372.4271 (1)	0.0031	0.12 (8)
	2		3	10362.6771 (1)	0.0021	0.16 (13)
	4		4	10332.5020 (1)	0.0030	0.12 (12)
	1		2	10318.2858 (1)	0.0007	0.14 (12)
	3		3	10300.4359 (1)	0.0048	0.17 (13)
	2		2	10276.3548 (1)	0.0048	0.14 (12)
	2		1	10218.3990 (2)	0.0030	0.14 (12)
	3		2	10214.1162 (1)	0.0032	0.18 (17)

(a) L. Gianfrani reported IS were  $\Delta\nu^{(50\ 48)} = 858 \text{ MHz}$  and  $\Delta\nu^{(46\ 48)} = -785 \text{ MHz}$ .

The values in the table are changed.

Table 5.7: 電子遷移  $3d^34s \rightarrow 3d^34p$  における  $F_{ik}$  および  $M_{ik}^{SMS}$ 

Transition		Wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	Obs.-Ref. [cm <sup>-1</sup> ]	$F_{ik}$ [GHz/fm <sup>2</sup> ]	$M_{ik}^{SMS}$ [10 <sup>3</sup> GHz amu]	
Lower[3] $J$	Upper[3] $J$					
$a^5F$	3	$y^5F$ 3	22041.7801 (4)	0.0051	-0.33 (19)	0.349 (48)
	4	4	22045.6258 (12)	0.0008	-0.29 (18)	0.357 (46)
	5	5	22053.0944 (20)	0.0004	-0.29 (13)	0.350 (33)
$a^3H$	6	$y^3H$ 6	17492.609		-0.24 (11)	0.320 (18) <sup>[6]</sup>
	5	5	17418.386		-0.25 (13)	0.309 (22) <sup>[6]</sup>
	4	4	17416.839		-0.33 (7)	0.270 (12) <sup>[6]</sup>
$b^1G$	4	$y^3H$ 4	17166.495		-0.27 (6)	-0.088 (10) <sup>[6]</sup>
$a^3H$	4	$z^1H$ 5	16663.004		-0.27 (11)	-0.051 (18) <sup>[6]</sup>
$b^1G$	4	$z^1H$ 5	16412.667		-0.22 (11)	-0.076 (18) <sup>[6]</sup>
$c^3P$	1	$x^3P$ 2	14288.6308 (6)	-0.0092	0.08 (20)	-1.321 (22)
	0	1	14272.3901 (2)	-0.0049	0.07 (21)	-1.347 (25)
	1	1	14264.7074 (2)	-0.0056	0.13 (26)	-1.345 (26)
	1	0	14259.3602 (3)	-0.0058	0.10 (11)	-1.370 (13)
	2	2	14203.0191 (1)	-0.0069	0.05 (20)	-1.319 (25)
	2	1	14179.0966 (1)	-0.0104	0.09 (24)	-1.369 (24)
$a^1H$	5	$z^1H$ 5	13904.6070 (1)	-0.0040	-0.16 (10)	-0.137 (16)
$b^3F$	4	$y^3D$ 3	13866.8822 (1)	-0.0107	0.07 (7)	-1.052 (10)
	3	2	13799.0901 (1)	-0.0098	0.10 (10)	-1.390 (11)
	2	1	13786.0472 (1)	-0.0121	0.17 (11)	-1.066 (12)

Table 5.8: 電子遷移  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$ ,  $3d^34p$  における  $F_{ik}$  と  $M_{ik}^{SMS}$ 

Transition		Wavenumber	Obs.-Ref.	$F_{ik}$	$M_{ik}^{SMS}$
Lower[3]	$J$	Upper[3]	$J$	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
				[GHz/fm <sup>2</sup> ]	[10 <sup>3</sup> GHz amu]
$3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$					
$a^3F$	2	$x^3G$	3	29914.7292	−0.48 (30) 0.392 (72) <sup>[4]</sup>
$a^3F$	2	$y^3F$	3	25227.2211	−0.31 (6) 0.986 (10) <sup>[10]</sup>
	3		4	25218.1939	−0.28 (6) 0.988 (10) <sup>[10]</sup>
	2		2	25107.4107	−0.43 (7) 0.909 (12) <sup>[10]</sup>
	3		3	25057.0870	−0.28 (6) 0.998 (10) <sup>[10]</sup>
	4		4	25001.4550	−0.27 (22) 0.965 (32) <sup>[13]</sup>
$a^3F$	2	$z^5D$	2	18525.049	−0.47 (39) 0.488 (61) <sup>[5]</sup>
	3		4	18524.998	−0.47 (39) 0.488 (61) <sup>[5]</sup>
	2		1	18482.772	−0.47 (39) 0.487 (61) <sup>[5]</sup>
	3		3	18423.819	−0.37 (36) 0.502 (56) <sup>[5]</sup>
	3		2	18354.912	−0.56 (61) 0.472 (97) <sup>[5]</sup>
	4		4	18308.260	−0.33 (30) 0.517 (47) <sup>[5]</sup>
	4		3	18207.065	−0.38 (27) 0.511 (41) <sup>[5]</sup>
$a^3P$	1	$z^3P$	0	17082.494	−0.25 (10) 0.461 (16) <sup>[6]</sup>
	1		2	17001.316	−0.27 (11) 0.681 (23) <sup>[9]</sup>
	2		2	16891.396	−0.30 (17) 0.664 (34) <sup>[9]</sup>
$a^3P$	0	$z^3S$	1	16484.507	−0.39 (12) 0.417 (20) <sup>[6]</sup>
	1		1	16428.698	−0.42 (12) 0.408 (20) <sup>[6]</sup>
$a^3P$	1	$y^3F$	2	16614.993	−0.45 (13) 1.045 (21) <sup>[6]</sup>
$a^1G$	4	$z^1G$	4	12576.4939 (3)	−0.0061 −0.35 (23) 0.905 (40)
$a^3P$	2	$z^3D$	3	11523.7135 (1)	−0.0054 −0.30 (17) 0.422 (27)
	1		2	11513.6184 (1)	−0.0025 −0.28 (16) 0.422 (26)
	0		1	11501.2359 (1)	−0.0021 −0.28 (16) 0.410 (26)
$a^1G$	4	$z^1F$	3	10286.3487 (1)	0.0007 −0.46 (35) 0.733 (55)
$3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$					
$a^3F$	2	$y^3D$	1	25324.983	−0.47 (8) 1.454 (13) <sup>[10]</sup>
	3		2	25275.886	−0.57 (8) 1.160 (13) <sup>[10]</sup>
	4		3	25263.945	−0.47 (7) 1.495 (12) <sup>[10]</sup>
$a^3P$	2	$y^3D$	3	17041.363	−0.55 (15) 1.616 (45) <sup>[9]</sup>
	1		2	16946.492	−0.37 (9) 1.340 (11) <sup>[9]</sup>
	0		1	16881.203	−0.55 (9) 1.609 (13) <sup>[9]</sup>
	2		2	16836.570	−0.41 (9) 1.327 (10) <sup>[9]</sup>
	1		1	16825.397	−0.60 (4) 1.620 (6) <sup>[9]</sup>
	2		1	16715.479	−0.60 (4) 1.612 (5) <sup>[9]</sup>

### 5.3 Combination Difference 法による同位体効果の解析

キングプロット解析法によって与えられる電子係数は、遷移に寄与する上準位および下準位における同位体効果の差として評価される。すなわち、

$$M_{ik}^{SMS} = M_k^{SMS} - M_i^{SMS}, \quad (5.3)$$

$$F_{ik} = F_k - F_i \quad (5.4)$$

である。ここで、 $M_i^{SMS}$  と  $F_i$  は準位  $i$  における SMS と FS の係数である。本研究で測定した同位体シフトだけでは各々の準位の  $M_i^{SMS}$  や  $F_i$  を決定することは困難である。しかし、上準位あるいは下準位が共通となる2つの遷移における  $M_i^{SMS}$  や  $F_i$  の組み合わせの差 CD (Combination Difference) を求めることが可能である。この解析法によって、ある共通する電子状態からの遷移を基準とすることで、上準位の同位体効果の大きさを比較することが可能になる。CD法の概略図を Fig. 5.4 に示す。この図は、 $a^3F_J \rightarrow y^3F_{J, J\pm 1}$  ( $J = 2, 3, 4$ ) および  $b^3F_J \rightarrow y^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) に対する CD 解析を行った結果を示したものである。前者の遷移は Wei-Guo Jin らによって報告されたものであり [10]、 $a^3F_4 \rightarrow y^3F_4$  [13] および、 $b^3F_J \rightarrow y^3F_J$  に対する同位体シフトの解析は本研究で行ったものである。これにより、本来は禁止遷移で直接観測することができない、偶数パリティ状態  $3d^24s^2 a^3F_2$  および  $3d^34s b^3F_2$  の間の電子係数  $F_{ik}$  と  $M_{ik}^{SMS}$  を得ることが可能である。ここで、 $3d^24s^2 a^3F_2$  状態は中性チタン原子の基底状態である。例えば、 $a^3F_2 - y^3F_2$  における SMS の電子係数は、CD法によって次のように与えられる。

$$\begin{aligned} M_{a^3F_2, b^3F_2}^{SMS} &= M_{a^3F_2, y^3F_2}^{SMS} - M_{b^3F_2, y^3F_2}^{SMS} \\ &= (M_{y^3F_2}^{SMS} - M_{a^3F_2}^{SMS}) - (M_{y^3F_2}^{SMS} - M_{b^3F_2}^{SMS}) \\ &= M_{b^3F_2}^{SMS} - M_{a^3F_2}^{SMS} \end{aligned}$$

同様にして、 $F_{a^3F_2, b^3F_2}$  も

$$\begin{aligned}
 F_{a^3F_2, b^3F_2} &= F_{a^3F_2, y^3F_2} - F_{b^3F_2, y^3F_2} \\
 &= (F_{y^3F_2} - F_{a^3F_2}) - (F_{y^3F_2} - F_{b^3F_2}) \\
 &= F_{b^3F_2} - F_{a^3F_2}
 \end{aligned}$$

と与えられる。

CD法を用いることで、基底状態  $3d^24s^2 a^3F_2$  を基準とした同位体電子係数を決定することが可能である。CD法を用いて決定した偶数パリティ電子状態における  $M_{gi}^{SMS}$  および  $F_{gi}$  を Table 5.9 に示す。ここで、下付きの添字  $g$  は基底状態  $3d^24s^2 a^3F_2$ 、 $i$  は任意の偶数パリティ電子状態を表している。この表において、最初の5つの値は、基底状態  $3d^24s^2 a^3F_2$  と等しい電子コンフィグレーションに属する電子状態である。 $a^3F_J$  ( $J=3, 4$ ) に対する電子係数は誤差範囲内で  $a^3F_2$  の電子係数と一致している。一方で、 $a^3P_J$  ( $J=0, 1, 2$ ) におけるSMS係数は異なる結果となった。 $3d^24s^2 a^3P_J$  ( $J=0, 1, 2$ ) は他の電子コンフィグレーションであるが等しいパリティを有する  $3d^34s$  に属する  $b^3P_J$  ( $J=0, 1, 2$ ) との摂動効果があることが U. Johann らによって報告されている [14]。彼らは、ABMR-LIRF法を用いて高いエネルギーを有する準安定状態の超微細構造を測定を行っており、 $3d^24s^2 a^3P_J$  ( $J=0, 1, 2$ ) と  $3d^34s b^3P_J$  ( $J=0, 1, 2$ ) の間に比較的強い相互作用があることを示している。

Table 5.9 において、 $a^3F_J$  および  $a^3P_J$  を除く全ての値は基底状態と異なる電子コンフィグレーション  $3d^34s$  に属する電子状態に対する電子係数の値である。これらの値は  $3d^24s^2$  と  $3d^34s$  における電子係数の差異を表している。すなわち、 $4s$ -電子が  $3d$ -電子へ変化した場合の同位体効果の変化に相当する。特にSMSの係数は大きく異なり、 $d$ 電子が一つだけ変化するとSMS係数の大きさは  $2.51(9) \times 10^3$  GHz amu 程度変化する。

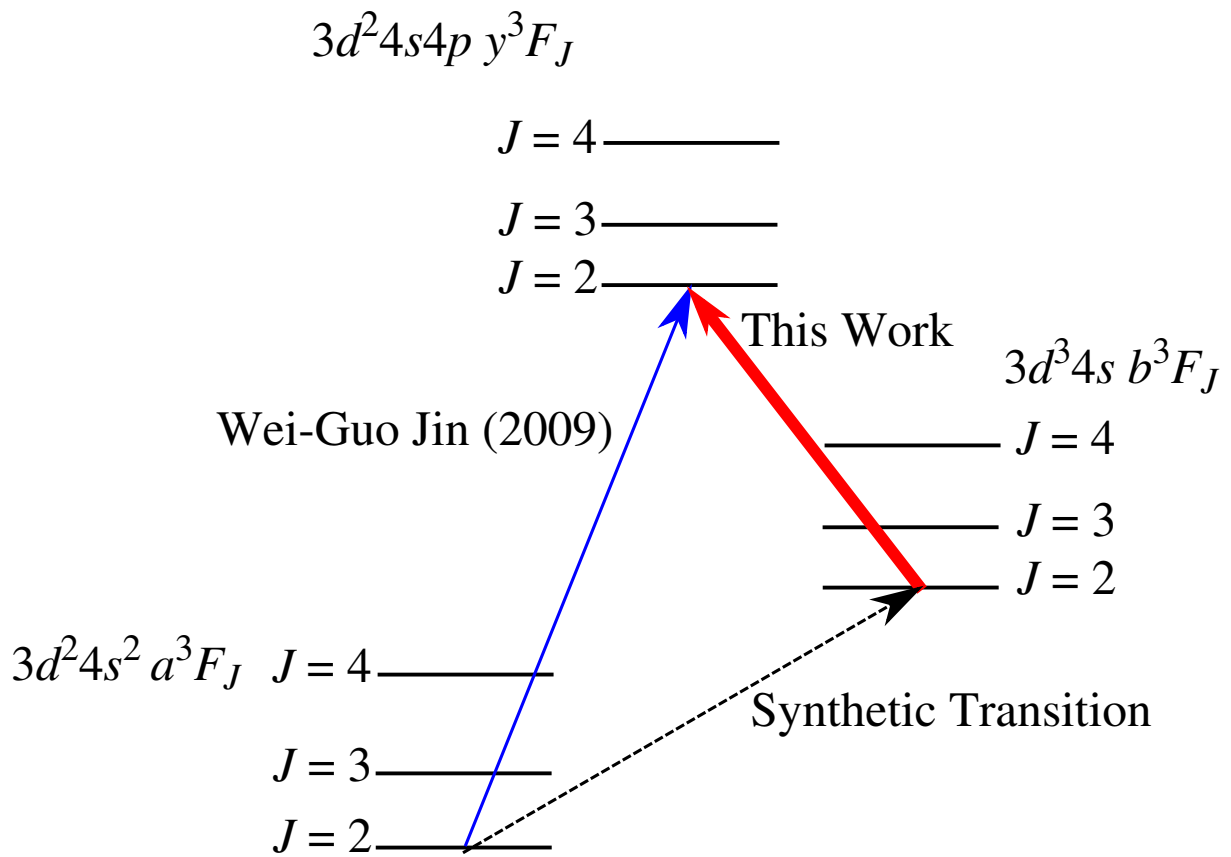


Fig 5.4: Combination Difference 解析法 の一例 ( $a^3 F_2 \rightarrow y^3 F_2$  および  $b^3 F_2 \rightarrow y^3 F_2$ )

Table 5.9: Combination difference 法を用いて決定された  $a^3F_2$  を基準とする  $F_{gi}$  および  $M_{gi}^{SMS}$ 

Even parity Level			Mixing rate[3]			$F_{gi}$	$M_{gi}^{SMS}$
Configuration	Term	Energy[cm <sup>-1</sup> ]	First	Second		[GHz/fm <sup>2</sup> ]	[10 <sup>3</sup> GHz amu]
$3d^24s^2$	$a^3F_3$	170.1328	1.00			-0.03 (12)	-0.006 (20)
$3d^24s^2$	$a^3F_4$	386.874	1.00			-0.04 (40)	0.020 (62)
$3d^24s^2$	$a^3P_0$	8436.618	0.92	0.07	$3d^34s\ ^3P$	0.08 (18)	-0.155 (25)
$3d^24s^2$	$a^3P_1$	8492.422	0.92	0.07	$3d^34s\ ^3P$	0.13 (12)	-0.166 (19)
$3d^24s^2$	$a^3P_2$	8602.3441	0.90	0.07	$3d^34s\ ^3P$	0.13 (12)	-0.160 (18)
$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_1$	6556.883	1.00			-0.53 (77)	2.361 (98)
$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_2$	6598.765	1.00			-0.53 (53)	2.363 (74)
$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_3$	6661.006	1.00			-0.62 (56)	2.353 (71)
$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_4$	6742.756	1.00			-0.55 (69)	2.360 (96)
$3d^3(^4F)4s$	$a^5F_5$	6842.962	1.00			-0.53 (76)	2.404 (107)
$3d^3(^4F)4s$	$b^3F_2$	11531.761	1.00			-0.59 (23)	2.540 (27)
$3d^3(^4F)4s$	$b^3F_3$	11639.8109	1.00			-0.40 (21)	2.595 (25)
$3d^3(^4F)4s$	$b^3F_4$	11776.812	0.98			-0.44 (39)	2.603 (50)
$3d^3(^2G)4s$	$a^3G_5$	15220.393	0.98			-0.47 (68) <sup>(a)</sup>	2.191 (106) <sup>(a)</sup>

(a) The changed electronic factors of  $b^3F_4 \rightarrow y^3G_5$  listed in Table 5.6 were used.



## 5.4 電子配置間相互作用を考慮した同位体効果

同位体効果における質量効果および体積効果の第一近似は、電子コンフィグレーションに依存する。すなわち、それぞれの効果の大きさは、 $d$ -電子や  $s$ -電子の数で決定される。しかしながら、多数の価電子を含むような原子系では、それらの電子状態は互いの摂動効果のために複雑になる。例えば、中性クロム原子に対する同位体効果の解析が B. Furman らによって行われている [15]。中性クロム原子は3つの偶数同位体  $^{50}\text{Cr}$  および  $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{54}\text{Cr}$  や、核スピン  $I = 3/2$  を有する奇数同位体  $^{53}\text{Cr}$  がある。彼らは、原子ビームレーザー誘起蛍光法 (atomic-beam LIF) を用いて近紫外線領域 425–465 nm における  $3d^54s \leftarrow 3d^44s4p$  および  $3d^54s \leftarrow 3d^54p$ 、 $3d^44s^2 \leftarrow 3d^44s4p$  に属する遷移について測定を行った。このうち、奇数パリティである電子コンフィグレーション  $3d^44s4p$  および  $3d^54p$  は非常に強い相互作用があり、この影響によって、それらのコンフィグレーションに属する電子状態の同位体効果は第一近似とは大きく異なる結果となっている。このような電子コンフィグレーション間の相互作用の解析がクロム原子に対して行われている。一方で、中性チタン原子でも奇数パリティ  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  に属する複数の電子状態は相互作用している。このため、B. Furman らによって行われた同位体効果に対する電子配置間の相互作用の解析がチタン原子にも適用可能であると考えられる。

任意の電子状態  $\Psi$  は電子コンフィグレーションとそのミキシングレートの線形結合によって次のように表される。

$$\Psi = \sum_n \zeta_n A_n, \quad (5.5)$$

ここで、 $A_n$  はある電子コンフィグレーションを表しており、 $\zeta_n$  は  $\Psi$  に対する  $A_n$  のミキシングレートである。明らかに、 $\zeta_n$  は次の関係を満足する。

$$\sum_n \zeta_n = 1. \quad (5.6)$$

したがって、FSおよびSMSの電子係数は次のように表される。

$$F_{gk} = \sum_n \zeta_n F_n, \quad (5.7)$$

$$M_{gk}^{SMS} = \sum_n \zeta_n M_n^{SMS}. \quad (5.8)$$

前節のTable 5.9に示したように、コンフィグレーション  $3d^34s$  および  $3d^24s^2$  における同位体効果は完全に異なる。しかし、本研究において測定した遷移において、偶数パリティ電子状態の摂動効果による同位体効果への擾乱は比較的小さい。一方で、本研究において測定したスペクトルは奇数パリティコンフィグレーション  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  に属する電子状態への遷移によるものである。これらの奇数パリティ電子コンフィグレーションにおける摂動効果は、C. Rothによって報告された微細構造の解析結果を参照すると[16]、主に、 $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  の相互作用が非常に大きいことがわかる。したがって、本研究において、奇数パリティ電子状態は単に  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  の2つの電子コンフィグレーション間のみ摂動効果を考えることが可能である。

電子遷移  $i \rightarrow k$  の同位体スペクトルから評価したFSやSMSの電子係数  $F_{ik}$  や  $M_{ik}^{SMS}$  は偶数パリティ状態  $i$  の影響も含んでいる。そこで、奇数パリティ状態の摂動効果を解析するために、再びCD法を用いて基底状態  $3d^24s^2 a^3F_2$  を基準とした電子係数  $F_{gk}$  および  $M_{gk}^{SMS}$  を求めた。この結果をTable 5.10に示す。ここで、下付きの添字  $g$  は基底状態  $3d^24s^2 a^3F_2$ 、 $k$  は奇数パリティコンフィグレーションに属する任意の電子状態を表している。Table 5.10において、 $\zeta_n$  と記した、 $3d^34p$  のミキシングレートはC. Rothによって報告された解析結果を引用している[16]。この解析結果を  $3d^34p$  のミキシングレートに対してプロットするとFig. 5.5およびFig. 5.6に示すような直線関係が得られた。FS係数およびSMS係数のプロットは、それぞれ、Eq.(5.7)およびEq. (5.8)に従う。しかしながら、丸で表した測定点は他のプロットから大きく外れている。これはL. Gianfrani[4]によって報告された遷移  $b^3F_4 \rightarrow y^3G_5$  を用いて解析した結果である。彼らは、同位体スペクトルを  $\Delta\nu^{50,48} = 858$  MHz,  $\Delta\nu^{46,48} = -785$  MHz とそれぞれ帰属しており、この値を用いて解析を行った結果がFig. 5.5およびFig. 5.6

における丸である。これらのスペクトルの帰属を反対にすると、すなわち、 $\Delta\nu^{50,48} = -785$  MHz,  $\Delta\nu^{46,48} = 858$  MHz とすると、この測定点は他の測定結果と同様に直線上にプロットされる。したがって、遷移  $b^3F_4 \rightarrow y^3G_5$  における同位体スペクトルの帰属は  $\Delta\nu^{50,48} = -785$  MHz,  $\Delta\nu^{46,48} = 858$  MHz が正しい。

Fig. 5.5 と Fig. 5.6 は FS および SMS における  $s$ -電子および  $d$ -電子の数の依存性を示している。FS 係数は  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$  型の遷移が他の遷移に比べて大きい。これは、同時に 2 つの  $s$ -電子がそれぞれ  $d$ -および  $p$  電子へと遷移しているため、 $s$ -電子数の変化が最も大きい。FS の効果は原子核内における電子分布の量に比例するため、 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$  遷移で  $s$ -電子の個数が 2 つ分だけ変化したことによって FS が劇的に変化したと考えられる。

この一方で、SMS 係数は  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$  遷移が他の遷移に比べて小さい。この遷移では  $d$ -電子の数に変化はないが、他方、 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$  遷移では  $d$ -電子数が 1 つ変化する。一般的に、SMS は複数の電子運動量の交差項として与えられるため、 $d$ -電子数の変化が多いほど SMS の影響は大きいという事が知られている。 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$  遷移と  $3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$  遷移の間の SMS 係数の差は、これらの遷移における  $d$ -電子数の変化に対応している。電子コンフィグレーション間で FS や SMS を比較した結果は一般的に与えられている事実と一致していることがわかる。

Table 5.10: 基底状態  $a^3F_2$  を基準とした奇数パリティ電子状態の  $F_{gk}$  および  $M_{gk}^{SMS}$

Odd parity Levels			Mixing rate[16]			Contribution	$F_{gk}$	$M_{gk}^{SMS}$
Configurations	Terms	Energy[cm <sup>-1</sup> ]	First	Second	Third	$3d^34p \zeta$	[GHz/fm <sup>2</sup> ]	[10 <sup>3</sup> GHz amu]
$3d^2(^3F)4s4p$	$z^5F_1$	16817.160	0.96			0.04 (4)	-0.39 (65)	0.474 (86)
	$z^5F_2$	16875.124	0.95			0.05 (5)	-0.41 (76)	0.470 (97)
	$z^5F_3$	16961.442	0.97			0.03 (3)	-0.41 (68)	0.471 (89)
	$z^5F_4$	17075.258	0.98			0.02 (2)	-0.43 (81)	0.464 (108)
	$z^5F_5$	17215.390	0.99			0.01 (1)	-0.41 (84)	0.512 (114)
$3d^2(^3F)4s4p$	$z^5D_0$	18462.722	0.95			0.05 (5)	-0.42 (90)	0.491 (113)
	$z^5D_1$	18482.774	0.95			0.05 (5)	-0.47 (39)	0.487 (61)
	$z^5D_2$	18525.059	0.94			0.06 (6)	-0.47 (39)	0.488 (61)
	$z^5D_3$	18593.947	0.95			0.03 (3)	-0.40 (48)	0.496 (76)
	$z^5D_4$	18695.134	0.95			0.03 (3)	-0.50 (51)	0.482 (81)
$3d^2(^3F)4s4p$	$z^3D_1$	19937.855	0.85	0.07 $3d^24s4p v^3D$		0.08 (8)	-0.20 (35)	0.255 (51)
	$z^3D_2$	20006.039	0.86	0.08 $3d^24s4p v^3D$		0.06 (6)	-0.15 (31)	0.256 (46)
	$z^3D_3$	20126.062	0.85	0.07 $3d^24s4p v^3D$		0.08 (8)	-0.17 (32)	0.264 (45)
$3d^2(^3P)4s4p$	$z^3S_1$	24921.117	0.91	0.07 $3d^34p x^3S$		0.07 (2)	-0.30 (29)	0.252 (44)
$3d^2(^1D)4s4p$	$z^3P_2$	25493.733	0.52	0.36 $3d^24s4p y^5D$	0.13 $3d^24s4p w^3D$	0.10 (10)	-0.18 (30)	0.522 (45)
	$z^3P_0$	25574.908	0.51	0.34 $3d^24s4p y^5D$	0.12 $3d^24s4p z^3S$	0.03 (3)	-0.12 (25)	0.295 (36)
$3d^3(^4F)4p$	$y^3D_1$	25317.814	0.51	0.36 $3d^24s4p x^3D$		0.51 (13)	-0.46 (23)	1.458 (28)
	$y^3D_2$	25438.908	0.37	0.32 $3d^24s4p x^3D$	0.21 $3d^24s4p w^3D$	0.37 (10)	-0.36 (25)	1.176 (32)
	$y^3D_3$	25643.701	0.36	0.34 $3d^24s4p x^3D$	0.20 $3d^24s4p w^3D$	0.36 (10)	-0.43 (39)	1.509 (67)
$3d^2(^3F)4s4p$	$y^3F_2$	25107.411	0.48	0.24 $3d^34p w^3F$	0.23 $3d^24s4p x^3F$	0.23 (5)	-0.42 (24)	0.8889 (32)
	$y^3F_3$	25227.222	0.46	0.22 $3d^34p w^3F$	0.22 $3d^24s4p x^3F$	0.22 (10)	-0.34 (25)	0.976 (31)
	$y^3F_4$	25388.331	0.42	0.25 $3d^24s4p x^3F$	0.23 $3d^34p w^3D$	0.23 (10)	-0.31 (18)	0.987 (30)
$3d^2(^2F)4s4p$	$y^3G_5$	27750.135	0.49	0.24 $3d^34p w^3G$	0.09 $3d^34p v^3G$	0.33 (18)	-0.52 (57) <sup>(a)</sup>	1.385 (96) <sup>(a)</sup>
$3d^3(^4F)4p$	$y^5F_3$	28702.778	0.98			0.98 (2)	-0.95 (75)	2.702 (125)
	$y^5F_4$	28788.380	0.97			0.97 (3)	-0.84 (87)	2.714 (142)
	$y^5F_5$	28896.059	0.97			0.97 (3)	-0.82 (89)	2.754 (140)
$3d^2(^1G)4s4p$	$x^3G_3$	29914.737	0.76	0.18 $3d^34p y^3G$		0.18 (6)	-0.48 (30)	0.392 (72)

(a) The changed electronic factors of  $b^3F_4 \rightarrow y^3G_5$  was used.

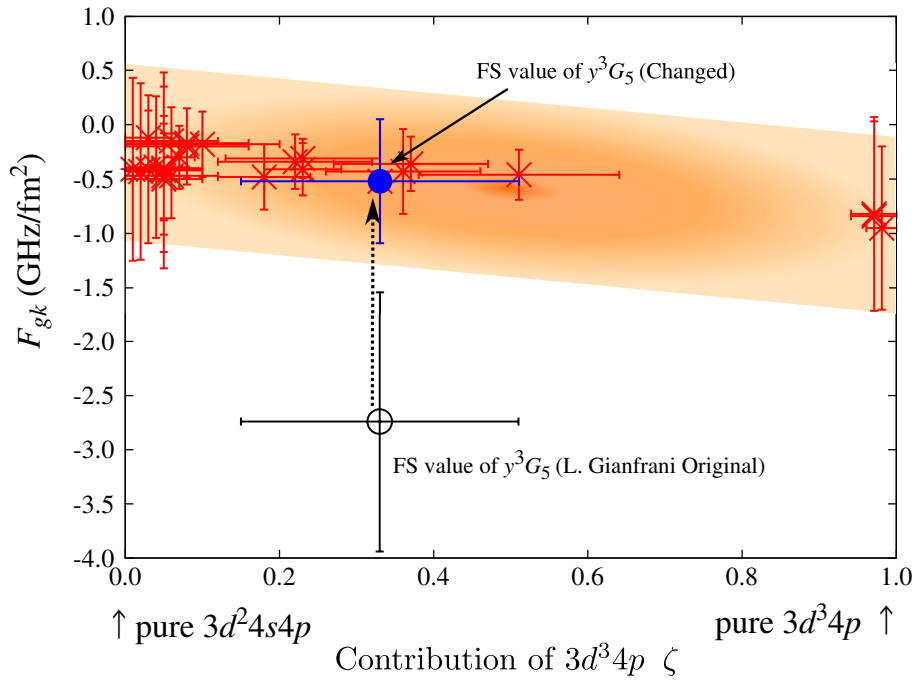


Fig 5.5: 電子配置間相互作用を考慮した場合の奇数パリティ状態における  $F_{gk}$

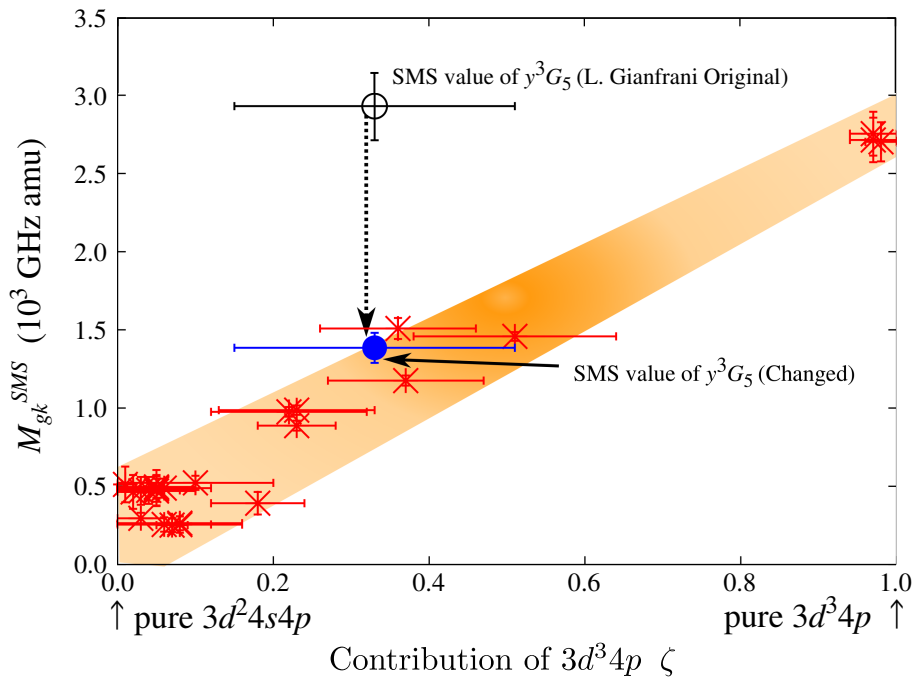


Fig 5.6: 電子配置間相互作用を考慮した場合の奇数パリティ状態における  $M_{gk}^{SMS}$

また、電子コンフィグレーションごとの同位体スペクトルのラインポジションの違いは Table 5.9 に示した偶数パリティ電子状態に対する電子係数およびコンフィグレーション相互作用の解析結果を参照することによって理解することが可能である。チタン原子における同位体シフトは質量効果が体積効果に比べて支配的である。また、同位体スペクトルのラインポジションは上準位および下準位の大小関係によって変化する。したがって、電子状態ごとの SMS の大きさを評価すれば、同位体スペクトルのラインポジションを示すことができる。Fig. 5.7 は Fig. 5.6 を元にして、右側の縦軸に Table 5.9 に掲載した偶数パリティの SMS 係数を目安として示し、 $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  における SMS の値を帯で表したものである。縦方向に伸びる点線状の矢印はそれぞれの遷移を表しており、矢印の始点が電子遷移における下準位、終点が上準位に対応している。矢印が上向きに伸びている場合、上準位の SMS が下準位のそれよりも大きいので、同位体スペクトルの順序は  $^{46}\text{Ti} < \dots < ^{50}\text{Ti}$  となる。これに対して下向きに伸びている遷移については  $^{50}\text{Ti} < \dots < ^{46}\text{Ti}$  と並ぶ。 $3d^24s^2$  の SMS は  $3d^24s4p$  や  $3d^34p$  の SMS に比べて小さいために、 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$ ,  $3d^34p$  に属する遷移の同位体スペクトルは必ず  $^{46}\text{Ti} < \dots < ^{50}\text{Ti}$  の順序となる。また、 $3d^34s$  の SMS は  $3d^24s4p$  に比べて大きいために、 $3d^34s \rightarrow 3d^34p$  に対する同位体スペクトルは  $^{50}\text{Ti} < \dots < ^{46}\text{Ti}$  という順序に並ぶ。この一方で、 $3d^34s \rightarrow 3d^34p$  に対する同位体スペクトルは  $3d^34p$  に属する電子状態についてどの程度  $3d^24s4p$  がミキシングしているかによって異なる。 $3d^34p$   $x^3P_J$ 、 $z^1H_5$ 、および  $y^3H_J$  の SMS をドットで目安としてプロットした。この値は、C. Roth[16] によって報告されたミキシングレートを用いてコンフィグレーション相互作用の解析によって得られる直線関係から SMS 係数を見積もったものである。また、 $3d^34s$   $c^3P_J$ 、 $a^1H_5$  および  $b^1G_4$  のミキシングレートは E. B. Saloman[3] によって報告されており、これらの値はほぼ 1.0 であり、これらの SMS 係数の大きさは図に示した  $3d^34s$  の帯付近であると考えられる。明らかに、 $c^3P_J \rightarrow x^3P_J$  および  $b^3F_J \rightarrow y^3D_J$  は下向きの矢印を示し、これ以外の遷移は上向きの矢印で与えられる。この結果は、Table 5.6 に示した  $3d^34s \rightarrow 3d^34p$  遷

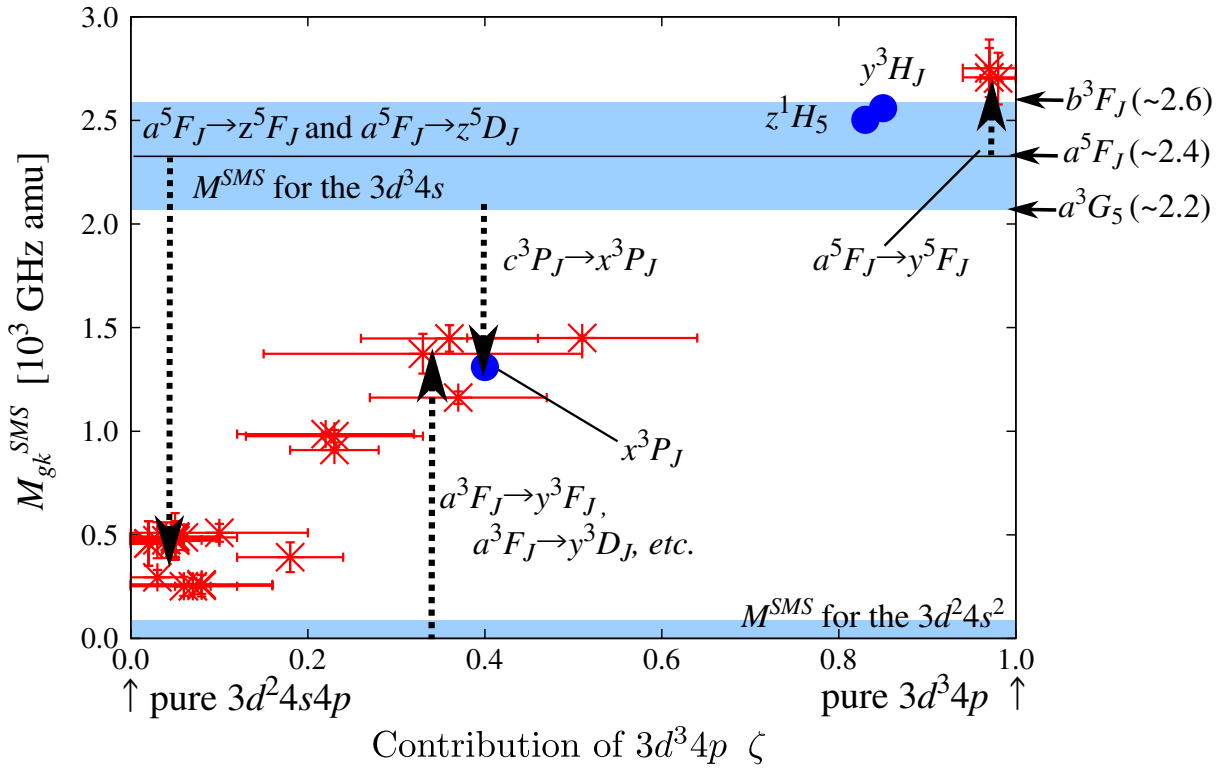


Fig 5.7: 同位体スペクトルのラインポジションとSMS因子

移における同位体スペクトルのラインポジションの差異を説明している。

## 5.5 第5章のまとめ

チタン原子に対する近赤外線領域  $9,950 - 14,380 \text{ cm}^{-1}$  における5つの安定同位体  $^{46-50}\text{Ti}$  の飽和吸収スペクトルを、本研究によって初めて報告した。奇数同位体  $^{47,49}\text{Ti}$  に生じる超微細構造におけるゼーマン効果を取り除き非摂動ラインポジションを決定するために、中間場近似法を用いてライン形状をシミュレーションした。また、キングプロット法を用いて質量シフトおよびフィールドシフトを決定する電子係数  $M_{ik}^{SMS}$  および  $F_{ik}$  を決定した。

Combination Difference 解析法を用いることによって、偶数パリティ電子コンフィグレーション  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  の間の同位体効果における質量効果および体積効果を評価した。これらの電子コンフィグレーションの違いはフィールドシフトでは  $F_{gi} \sim 0.57(8) \text{ GHz/fm}^2$ 、SMS は  $M_{gi}^{SMS} \sim 2.51(9) \times 10^3 \text{ GHz}\cdot\text{amu}$  程度異なった。この差異は  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  における  $s$ -電子および  $d$ -電子の数の違いに起因していると結論づけた。

また、電子配置間相互作用の解析を行なって、奇数パリティ電子コンフィグレーション  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  に属する電子状態間の相互作用を考慮した同位体効果の評価を行った。この解析結果を用いることで、 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^24s4p$ 、 $3d^34p$  に属する電子遷移に対する同位体スペクトルのラインポジションを推定することが可能である。

## 引用文献

- [1] C. E. Moore. "Atomic Energy Levels". U. S. GPO, Washington D. C., I, 1949. NBS Circular 467.
- [2] P. Forsberg. "The Spectrum and Term System of Neutral Titanium, Ti I". Phys. Scr., **44**:446-476, 1991.
- [3] E. B. Saloman. "Energy Levels and Observed Spectral Lines of Neutral and Singly Ionized Titanium, Ti I and Ti II". J. Phys. Chem. Ref. Data, **41**:013101, 2012.



- [4] L. Gianfrani, O. Monda, A. Sasso, M. I. Schisano, G. M. Tino, M. Inguscio. "Visible and ultraviolet high resolution spectroscopy of Ti I and Ti II". *Optics Comm.*, **83**(5(6)):300, (1991).
- [5] E. M. Azaroual, P. Luc, R. Vetter. "Isotope shift measurements in titanium I". *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters*, **24**:161–164, (1992).
- [6] B. Furmann, D. Stefańska, A. Krzykowski, A. Jarosz, A. Kajoch. "Isotope shift measurements in titanium I". *Z. Phys. D*, **37**:289–294, (1996).
- [7] P. Luc, R. Vetter, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche. "Isotope shift and hyperfine structure measurements in titanium I". *Z. Phys. D*, **31**:145–148, (1994).
- [8] F. C. Cruz, A. Mirage, J. V. B. Gomide, A. Scalabrin and D. Pereira. "Wavenumber and isotopic shifts of the  ${}^3P_0 - {}^3D_1^O$  transition of titanium". *Optics Comm.*, **106**:59–64, (1994).
- [9] Yu P Gangrsky, K P Marinova, S G Zemlyanoi. " $J$  dependences of the isotope shifts in Ti I  $3d^24s^2 a^3P$  and  $3d^34p y^3D^O$  terms". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**:957–964, (1995).
- [10] Wei-Guo Jin, Y. Nemoto, T. Ninowa. "Hyperfine Structure and Isotope Shift in Ti I by UV Laser Spectroscopy". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**(No. 9):094301, 2009.
- [11] R. Aydin, E. Stachowska, U. Johann, J. Dembczyński, P. Unkel, W. Ertmer. "Sternheimer free determination of the  ${}^{47}\text{Ti}$  nuclear quadrupole moment from hyperfine structure measurements". *Z. Phys. D*, **15**(issue 4):281–291, 1990.
- [12] S. Kobayashi, N. Nishimiya, M. Suzuki. "Near-Infrared Spectroscopy for Zeeman Spectra of Ti I in Plasma Using a Facing Target Sputtering System". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**:104303, 2017. to be published.

- [13] N. Nishimiya, K. Watanabe, T. Yamaguchi, Y. Yasuda, M. Suzuki. "Measurement of temperature and density of Ti  $a^3F_J$  state in a facing target plasma by using saturated absorption spectroscopy". In The 11th International Colloquium on Atomic Spectra and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasmas, Mons, Belgium, August (2013).
- [14] U. Johann, J. Dembczynski, W. Ertner. "Experimental evidence for far configuration mixing effects on off-diagonal hfs interaction between the  $(3d + 4s)^{N+2}$  configurations of free atoms". Z. Phys. A, **303**(issue 1):7–12, (1981).
- [15] B. Furmann, A. Harosz, D. Stefańska, J. Dembczyński, E. Stachowska. "Isotope shift in chromium". Spectrochim. Acta B, **60**:33–40, (2005).
- [16] C. Roth. "Effective interactions for the configuration  $3d^34p + 3d^24s4p + 3d4s^24p$  in the first spectrum of titanium". Can. J. Chem., **60**:469–479, 1982.

## 第6章 結論

本研究において、チタンサファイアレーザを用いた分光計測システムの構築を行い、基本的な非線形・線形分光測定技術へ適用する方法およびスペクトルを解析する手法を確立することができた。このシステムを用いて、チタン原子に対する飽和吸収スペクトルを計測することによって、チタン原子の奇数パリティ状態の  $g_J$  因子および、同位体効果の評価ができた。得られた成果を「分光計測システム」と、「Ti原子の  $g_J$  因子の決定」, 「Ti原子の同位体効果の評価」の三つの項目に分けてまとめる。

### 6.1 分光計測システム

周波数掃引法による近赤外線レーザ分光を行うために、チタンサファイアレーザを用いた汎用的な分光計測システムを開発した。本研究で使用したチタンサファイアレーザの性能を Table 6.1 に示す。

Table 6.1: 本研究で使用したチタンサファイアレーザの諸特性

	チタンサファイアレーザ
Model	SolsTis-SRX-XF
動作形式	リング形式
動作波長範囲	695–1005 nm (共振器の調整不要)
光出力パワー	2 W (@780 nm, 励起光 10 W 入力)
周波数分解能	>50 kHz
連続掃引範囲	25 GHz

使用したチタンサファイアレーザは共振器の調整が一切不要で、発振可能

な範囲 695–1005 nm の広い範囲で近赤外線レーザー光を得ることが可能である。さらに、チタンサファイアレーザーの連続同調可能範囲を越えるような広範囲の分光計測を行うために、連続自動掃引ソフトウェアを用いたレーザー周波数掃引および分光計測プログラムを開発した。

飽和吸収分光法による微細なゼーマンスペクトルおよび同位体スペクトルの測定信号の信号対雑音比を改善するために、AOMによるダブルパス方式による強度変調法を用いた。また、波形積算による雑音成分の低減を行った。

## 6.2 $g_J$ の決定

本研究によって、近赤外線領域  $9,950 - 14,380 \text{ cm}^{-1}$  におけるチタン原子の飽和吸収スペクトルの測定を行った。電子コンフィグレーション  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  に属する 25 種類および 3 種類の電子状態に対する  $g_J$  因子を決定した。本研究によって決定した  $g_J$  因子の値は、過去に C. E. Moore によって報告された  $g_J$  因子の値よりも一桁ほど精度を向上することができた。また、電子状態  $3d^24s4p \ z^5P_{1,2,3}$ 、 $y^3F_2$  および  $y^5D_3$  に対する  $g_J$  因子の値は、本研究によって初めて報告した。さらに、電子状態  $y^3F_2$ 、および  $y^3D_2$ 、 $z^3P_2$ 、 $z^5S_2$  に対する  $g_J$  因子の値は純粋な  $LS$  結合に対する値から大きく偏差していることがわかった。また、本研究で測定した飽和吸収スペクトルのうち、ゼーマン分裂が生じない遷移がいくつか確認された。このような遷移は外部磁場によるスペクトルの変化が無視できるため、不均一な磁場におけるプラズマ中の中性原子の密度や温度の解析に有用であると考えられる。

## 6.3 同位体シフトの解析

近赤外線領域およびその二倍波に当たる紫外線領域に共鳴する 52 本の Ti 原子の電子遷移に対して飽和吸収スペクトルの測定を行い、これらの同位体シフトの解析を行った。また、奇数同位体  $^{47,49}\text{Ti}$  に生じる超微細構造にお

けるゼーマン効果を取り除いた非摂動ラインポジションを決定するために、中間場近似法を用いてこれらのライン形状をシミュレーションした。同位体シフトの解析のために、キングプロット法を用いて質量シフトおよびフィールドシフトを決定する電子係数  $M_{ik}^{SMS}$  および  $F_{ik}$  を決定した。

さらに、Combination Difference 解析法を用いることによって、偶数パリティ電子コンフィグレーション  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  の間の同位体効果における質量効果および体積効果を評価した。これらの電子コンフィグレーションの違いはフィールドシフトでは  $F_{gi} \sim 0.57(8)$  GHz/fm<sup>2</sup>、SMS は  $M_{gi}^{SMS} \sim 2.51(9) \times 10^3$  GHz·amu 程度異なる。この差異は  $3d^24s^2$  および  $3d^34s$  における  $s$ -電子および  $d$ -電子の数の違いに起因している。

また、電子配置間相互作用の解析を行なって、奇数パリティ電子コンフィグレーション  $3d^24s4p$  および  $3d^34p$  に属する電子状態間の相互作用を考慮した同位体効果の評価を行った。この解析結果を用いることで、未測定である電子遷移でさえも同位体シフトを推定することが可能になった。

## 6.4 今後の課題・発展

今後の研究の課題と発展としては、本研究によって決定した  $g_J$  因子および同位体シフトの分光データを用いた「レーザ吸収分光法によるプラズマ状態診断」を挙げる事ができる。また、基礎科学的な発展として、「チタン原子の摂動現象の解明」が挙げられる。さらに、本論で決定したTi原子の同位体スペクトルポジションの応用として「天体物理学・原子核物理学分野に対する応用」が考えられる。以下に少しく詳しくまとめる。

吸収分光法によるプラズマ診断への応用 近年の微細加工技術の発展において、薄膜生成技術は重要な役割を果たしている。薄膜生成方法は物理気相成長法や化学気相成長法などがあるが、ICなどの平面基板上への成膜には主にスパッタ法が用いられる。スパッタ法は他の薄膜生成法と比較して

様々な利点がある。例えば、成膜の際に基板に照射される高エネルギー粒子を抑制することによって、緻密で高密度な薄膜が生成可能であり、バルクにない結晶構造を有する薄膜を生成することが可能である。また、所望の組成比を有するスパッタ材料を使用することで、材料と同様の組成比の薄膜を生成することが可能である。さらに、膜厚が高い精度で簡単に制御可能である。また、酸素や窒素などの活性ガスをスパッタガスに加えることで酸化物や窒化物などの薄膜を生成することが可能である。このような方法で成膜された酸化物や窒化物薄膜は非常に有用である。例えば、窒化チタン TiN や炭化チタン TiC 薄膜は切削工具の表面保護材として用いられる。また、これらの光学特性についてもよく研究されており、特に、窒化チタンの反射スペクトルは金と類似しており、装飾のためのコーティング材として用いられることもある。さらに、マイクロエレクトロニクス分野では、VLSI の MOSFET の金属ゲート電極に用いられている。光触媒材料である二酸化チタン  $\text{TiO}_2$  もまた優れた性質を有する。二酸化チタン  $\text{TiO}_2$  に紫外線が照射されると、 $\text{TiO}_2$  表面に電子と正孔が発生する。この正孔は水中にある  $\text{OH}^-$  (水酸化物イオン) などと反応して  $\text{OH}$  ラジカルを生成する。 $\text{OH}$  ラジカルは強力な酸化力を持つために近くの有機物を分解する。このような特徴から、空気・水の浄化や抗菌・殺菌効果がある環境浄化材料として用いられている。スパッタ法による薄膜生成において、プラズマの状態は薄膜の特性に影響を及ぼすため、プラズマ状態の診断は重要である。プラズマ状態診断の目的は、プラズマ中の原子・分子(ラジカル)や電子の温度や密度などを測定することである。プラズマ診断方法としては、プラズマ中に電極を挿入するラングミュア・プローブ測定法や、飛行時間型質量分析法などの粒子計測法などがある。分光学的な手法を用いたプラズマ状態診断としては、発光分光法、吸収分光法やレーザ散乱計測法などがある。吸収分光法によるプラズマ診断の目的は、原子・分子やそのイオンなどの密度や熱力学的温度の評価を行うことである。この評価において、ゼーマン効果および同位体効果の解析は重要である。本論文で述べた通り、Ti 原子の同位体スペク

Table 6.2: プラズマ診断の手法とその長所・短所

	プローブ法	吸収分光法	発光分光法
侵襲性	大きい	小さい	皆無
測定手法	簡便	複雑	やや複雑
理論分野	電気工学的	物理学的	物理学的
費用	安価	高価	比較的安価
幾何学的制約	強い	若干あり	弱い

トルは、5つの安定同位体 ( $^{46}, ^{47}, ^{48}, ^{49}, ^{50}\text{Ti}$ ) によって異なるスペクトルが与えられる。同位体スペクトルのラインポジションは、周波数の低い順に 46, 47, 48, 49, 50 あるいは 50, 49, 48, 47, 46 となる。また、同位体スペクトル間のライン強度比はこれらの天然存在比に依存しており、 $^{48}\text{Ti}$  のライン強度が最大となり、これ以外の同位体スペクトルの強度は  $^{48}\text{Ti}$  に比べて約 10% 程度になる。また、Ti 原子の同位体分裂幅は、過去に報告された例を参考にすると [1, 2, 3, 4, 5]、 $^{46}\text{Ti}$  と  $^{48}\text{Ti}$  の分裂幅は約 100-1600 MHz となる。また、ゼーマン効果は、測定対象遷移の下準位および上準位の  $g_J$  因子および外部磁場強度に依存して異なる。また、中性 Ti 原子のドップラー幅は HWHM で温度 390 K で約 400 MHz である。したがって同位体効果とゼーマン効果は、スパッタプラズマ中の Ti 原子の吸収スペクトルの形状に影響を与える。

吸収分光法による密度評価や熱力学的温度の評価の手順をフローチャートとして Fig. 6.1 に示す。始めにプラズマ中の試料の密度評価の手順を示す。まず、吸収分光法によって測定した試料のドップラースペクトルより透過率曲線を求め、その透過率曲線より吸収係数を求める。この過程において透過率 100% となるベースラインを求める必要がある。さらに、この透過率曲線より吸収係数の面積強度を求める。この面積強度から試料の密度を評価することが可能である。また、ガス温度は、得られた吸収係数の幅から評価することが可能である。この評価は最大強度を有する  $^{48}\text{Ti}$  の吸収係数を用いて行う。

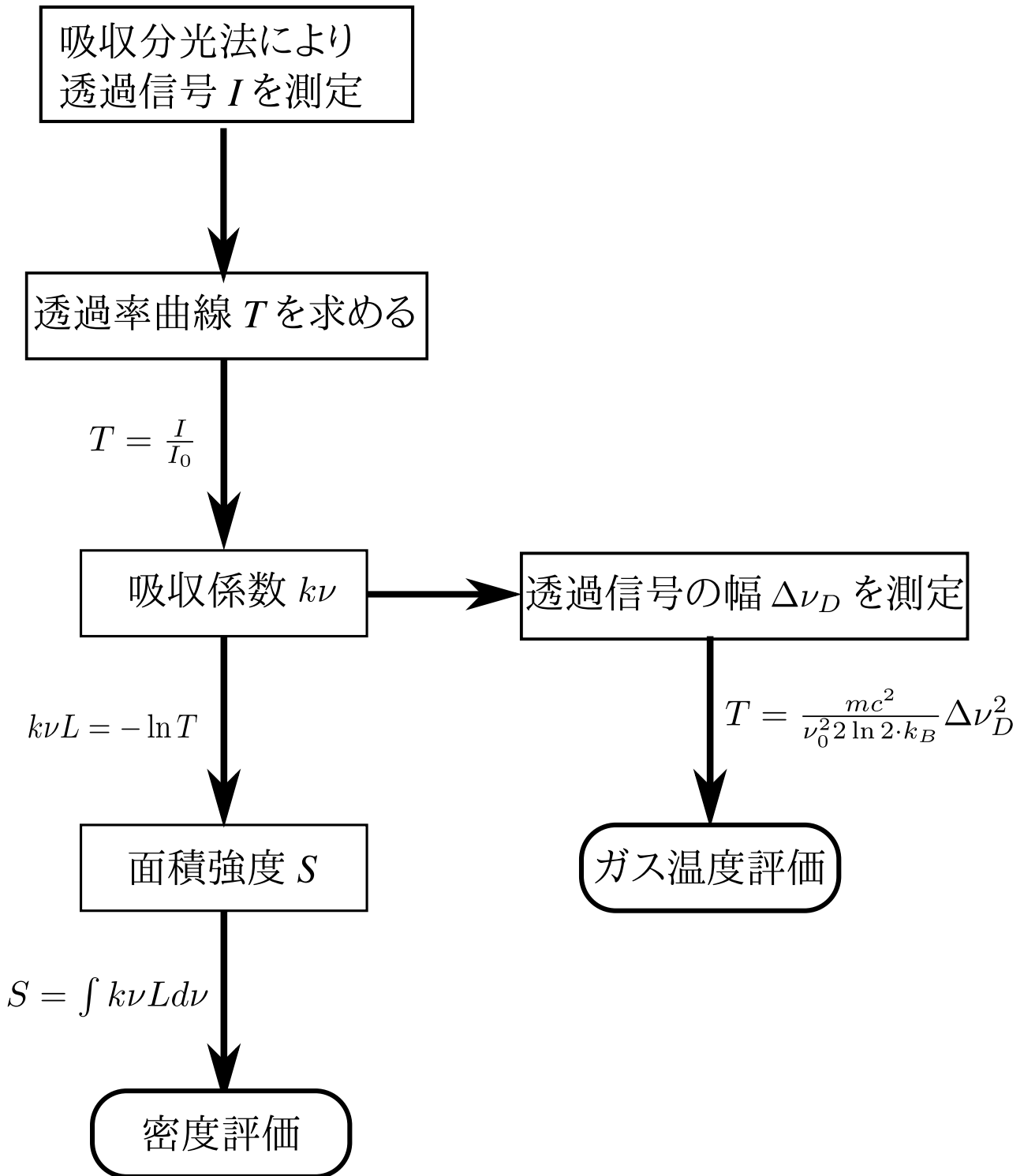
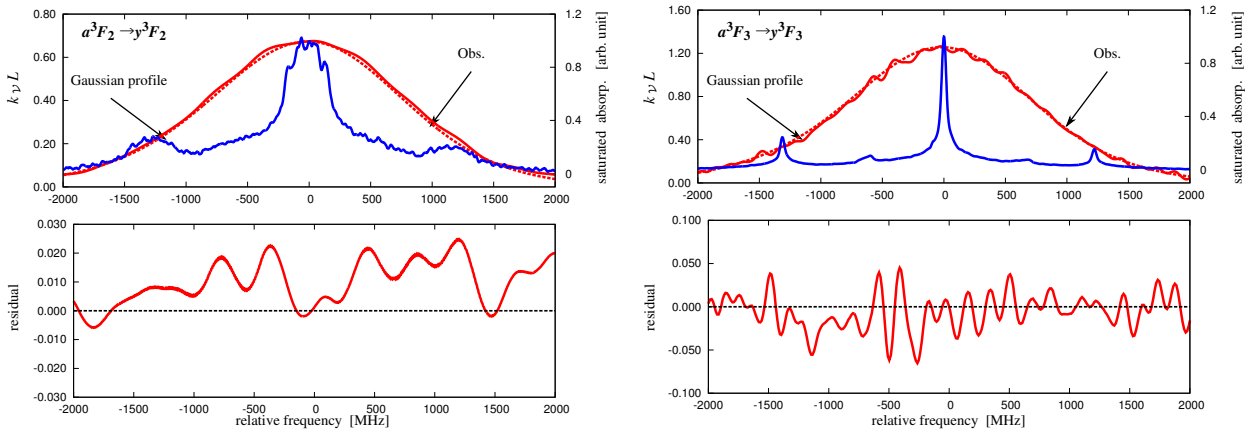
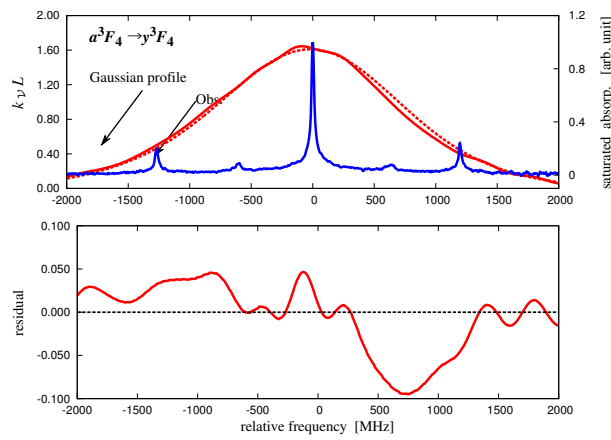


Fig 6.1: 吸収分光法によるプラズマ診断の方法



本研究で決定した  $g_J$  因子および同位体シフトの分光データは、吸収あるいは発光分光法によるプラズマ診断のために用いることが可能である。吸収分光法によるプラズマ状態の診断は、試料の吸収係数とその半値全幅より推定される。したがって、ドップラー幅内に含まれる吸収スペクトルのライン成分を正しく推定する必要がある。この一例として、過去に吸収分光法によって計測した遷移  $a^3F_J \rightarrow y^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) および  $a^5F_J \rightarrow z^5D_{J-1}$  ( $J = 1, 2, 3, 4, 5$ ) における吸収係数  $k_\nu L$  に対して本研究によって得られた  $g_J$  因子および同位体シフトの分光データを用いてラインフィッティングを行った結果を Fig. 6.2(a)–6.3(e) に示す。それぞれの図の下段には吸収係数の実測値と理論値の残差を示している。これらは非常によく一致していることがわかる。このような方法を用いることによって、プラズマ中に存在する中性チタン原子の密度や温度を推定することが可能である。

しかしながら、このような吸収分光法から得られる情報はプラズマ中のレーザ光軸に沿った方向の平均値に相当するため、プラズマ中の原子密度やガス温度の三次元的な空間分布を決定することが困難である。この困難を克服するためには、光吸収の箇所を制御したり、シミュレーション等を含めた様々な手法を組み合わせる必要がある。

(a)  $a^3F_2 \rightarrow y^3F_2$ (b)  $a^3F_3 \rightarrow y^3F_3$ (c)  $a^3F_4 \rightarrow y^3F_4$ Fig 6.2:  $a^3F_J \rightarrow y^3F_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) における吸収スペクトルと吸収係数

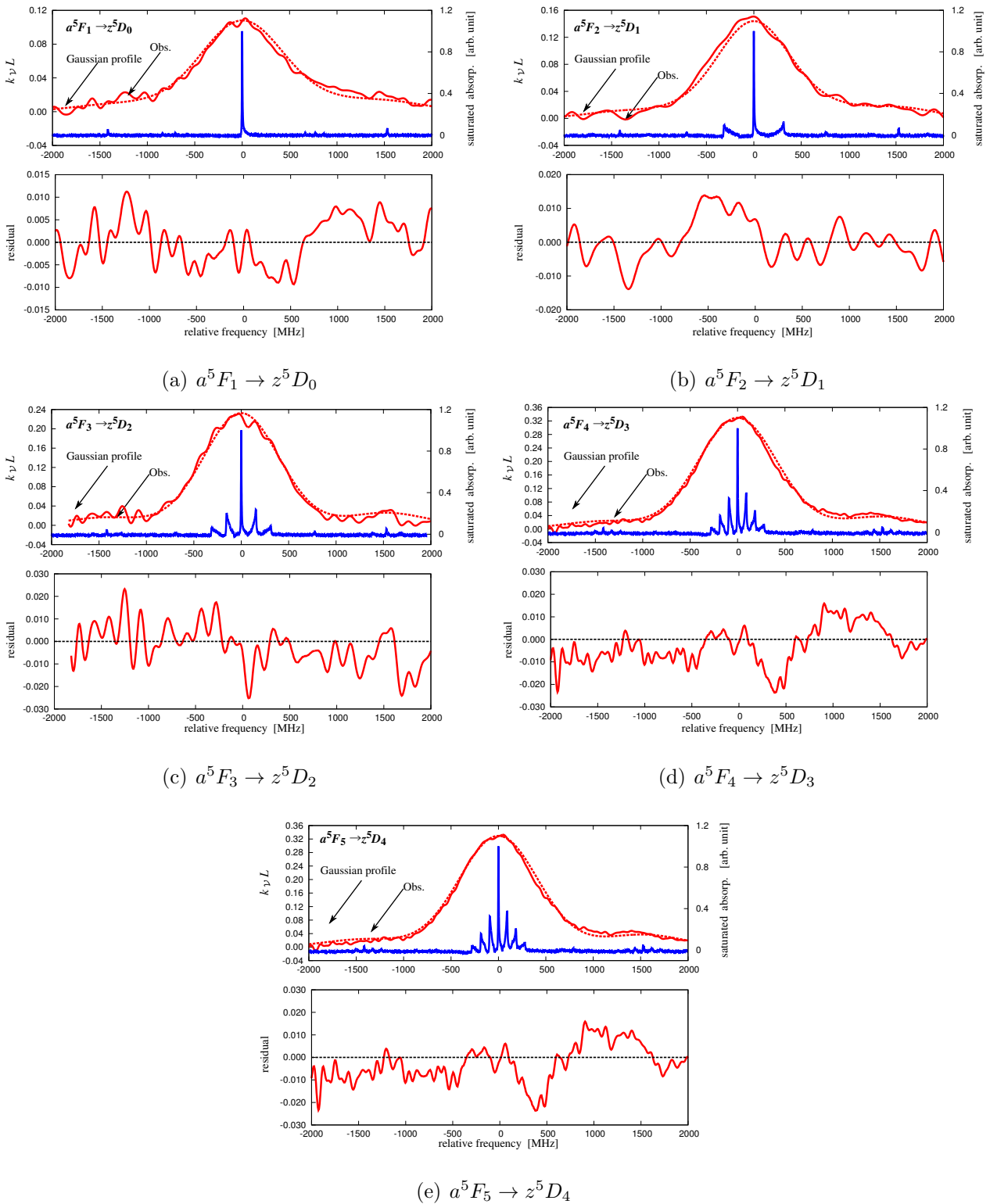


Fig 6.3:  $a^5F_J \rightarrow z^5D_{J-1}$  ( $J = 1, 2, 3, 4, 5$ ) における吸収スペクトルと吸収係数

チタン原子の摂動現象の解明 第4章に示した結果から、電子状態  $y^3F_2$ 、 $y^3D_2$ 、 $z^3P_2$ 、および  $z^5S_2$  における  $g_J$  因子の値に対して摂動が生じていることが示された。これは、エネルギー  $25,000\text{--}26,000\text{ cm}^{-1}$  に属する奇数パリティ電子状態の間に複雑な相互作用が生じているためであると考えられる。このうち  $3d^24s4p\ y^5D_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) に対して、 $g_J$  因子や同位体シフトの計測を行うことが困難であった。これは、 $3d^24s4p\ y^5D_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) への電子遷移の遷移確率が低いためである。例えば、 $b^3F_J \rightarrow y^5D_J$  の遷移確率が  $\sim 10^4 - 3 \times 10^5$  程度である。これらの評価を行うためにはさらなる信号対雑音比の改善が必要である。

天体物理学・原子核物理学分野に対する応用 天体物理学の大きな課題の一つとして、宇宙あるいは星の進化・発展の歴史に関する研究がある [6, 7, 8, 9]。この分野は元素合成 (Nucleosynthesis) の分野と深く関連している。元素合成とは、複数の核子 (陽子や中性子) から新たな原子核が合成される現象であり、天然に存在する元素の生成過程に関する研究分野である。現在、宇宙の誕生の有力な理論の一つであるビッグバン理論によると、原子核を構成する核子はビッグバンの後、温度が約2兆K程度になったところで、クォークグルーオン・プラズマから生成された。このクォークやグルーオンは陽子や中性子、中間子を構成する粒子である。我々がしばしば観測するプラズマ現象は、原子を構成する電子と原子核が分離して、局所的に閉じ込められている状態であるが、クォークグルーオン・プラズマも同様にクォークとグルーオンが分離して、局所的に閉じ込められている状態を指す。米国のブルックヘブン研究所は高エネルギー重イオン衝突実験を行い、このようなクォークグルーオン・プラズマの実現に成功した。金原子同士を衝突させ、約3兆K程度の高温度高密度なプラズマを発生させている。クォークグルーオン・プラズマから生成された陽子や中性子は、その後、水素、ヘリウムやリチウムなど軽い元素が生成される。この元素合成過程はビッグバン元素合成と呼ばれており、現在でも多くの研究者が関心を集めている。(「宇宙リチウム

問題」など)このような元素合成を経て生成された原子核は、非常に長い時間をかけて、互いの重力により集まり第一世代の星を構成する。この中心部分で原子核の合成が始まると恒星として輝きはじめる。この恒星内部での原子核合成は恒星内元素合成と呼ばれ、 ${}^4\text{He}$  から  ${}^{56}\text{Fe}$  までの原子核が合成される。さらに、 ${}^{56}\text{Fe}$  より質量の大きい原子核種は中性子捕獲とベータ崩壊によって合成される。このような中性子捕獲過程は、恒星の寿命程度の非常に長い時間を要するため、S過程 (Slow Porcess) と呼ばれている。恒星が寿命を迎えると超新星爆発を起こし、その際に膨大なエネルギーを生じる。このエネルギーによって  ${}^{238}\text{U}$  以上の質量の大きい原子核種が大量に合成される。この合成過程は非常に短い時間で進展するため、R過程 (Rapid Process) と呼ばれている。このような超新星爆発によって恒星は粉々になり宇宙に漂う塵になる。この宇宙塵の中には太陽系形成時の同位体存在比と大きく異なるものが含まれており、このような特異な同位体存在比を有する宇宙塵は、プレソーラ粒子と呼ばれている。プレソーラ粒子は太陽系形成以前に生成された星の元素合成時の同位体存在比を保持していると考えられるため、太陽系が形成される過程を探る手がかりになる。例えば、1969年9月28日にオーストラリアのヴィクトリア州マーチソンに墜落した隕石の組成について、イオンマイクロプローブ質量分析法を用いた同位体費の解析が行われている。この隕石を構成する元素のうち、 ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{14}\text{N}$ ,  ${}^{29}\text{Si}$ ,  ${}^{30}\text{Si}$ , および  ${}^{46}\text{Ti}$ ,  ${}^{47}\text{Ti}$ ,  ${}^{49}\text{Ti}$ ,  ${}^{50}\text{Ti}$  について、天然存在比と大きく異なる同位体比で存在していることが明らかになった [6, 7, 10]。特に、Ti原子の安定同位体  ${}^{48}\text{Ti}$  に対する微小存在比の  ${}^{46}\text{Ti}$ ,  ${}^{47}\text{Ti}$ ,  ${}^{49}\text{Ti}$ ,  ${}^{50}\text{Ti}$  の測定は元素合成のうち中性子捕獲過程について定性的に説明を可能にしている。また、プレソーラ粒子の起源が超新星爆発に由来するものかどうかの判別のために、粒子の組成が  ${}^{28}\text{Si}$  が過剰であるか、あるいは  ${}^{44}\text{Ti}$  が存在するのといった事柄が識別として用いられている [10]。しかし、このような組成は隕石内で均一に分布しているとは考えられないため、複数の元素に対して同位体比の解析が可能であるほうが良い。現在では、粒子内に含まれる C、Si、N、Mg、Ti、Sr、Ba あるいは Nd などでも検証

が行われている。しかし、イオンマイクロプローブ質量分析法では、同重体干渉が問題になる場合がある。例えば、 $^{50}\text{Ti}$ はプレソーラ粒子に含まれている $^{50}\text{V}$ や $^{50}\text{Cr}$ などが影響する可能性がある。また、KrやXeといった希ガス原子はS過程において生成されるため、非常に興味深い元素であるが、イオンマイクロプローブ質量分析法では、Arなどのイオンビームを固体表面に照射した際の二次イオンを測定するため、気体試料の計測が困難である。I. Strashonovらはプレソーラ粒子中のKrを抽出して3台の色素レーザーを用いて3重光共鳴法により $\text{Kr}^+$ を生成して、Time of Flight分析法により、それらの同位体存在比を調査した [11]。

プレソーラ粒子内には複数の元素あるいは同位体が含まれており、これらを選択的にイオン化する方法はより詳細な解析のために重要であると考えられる。この選択的イオン化の方法の一つとして、Kr原子の解析でも行われたように、光多重共鳴法が有用であると考えられる。しかし、上に示したような同位体元素に対して分光学的な光共鳴周波数のデータは十分報告されていない。このような観点からも原子の分光学的なデータは非常に重要であることがわかる。

## 引用文献

- [1] L. Gianfrani, O. Monda, A. Sasso, M. I. Schisano, G. M. Tino, M. Inguscio. "Visible and ultraviolet high resolution spectroscopy of Ti I and Ti II". *Optics Comm.*, **83**(5(6)):300, (1991).
- [2] E. M. Azaroual, P. Luc, R. Vetter. "Isotope shift measurements in titanium I". *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters*, **24**:161–164, (1992).
- [3] B. Furmann, D. Stefańska, A. Krzykowski, A. Jarosz, A. Kajoch. "Isotope shift measurements in titanium I". *Z. Phys. D*, **37**:289–294, (1996).

- [4] P. Luc, R. Vetter, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche. "Isotope shift and hyperfine structure measurements in titanium I". *Z. Phys. D*, **31**:145–148, (1994).
- [5] F. C. Cruz, A. Mirage, J. V. B. Gomide, A. Scalabrin and D. Pereira. "Wavenumber and isotopic shifts of the  ${}^3P_0 - {}^3D_1^O$  transition of titanium". *Optics Comm.*, **106**:59–64, (1994).
- [6] Sachiko Amari, Peter Hoppe, Ernst Zinner, Roy S. Lewis. "Interstellar SiC with unusual isotopic compositions: grains from a supernova?". *Astroph. J.*, **394**:L43–L46, (1992).
- [7] Sachiko Amari, Ernst Zinner, Roy S. Lewis. "Large  ${}^{18}\text{O}$  excesses in circumstellar graphite grains from the murchison meteorite: indication of a massive-star origin". *Astroph. J.*, **447**:L147–L150, (1995).
- [8] 吉田 敬. "超新星爆発時に生成される軽元素の存在度比". *天文月報*, 第 93 卷 (第 11 号):673–679, (2000).
- [9] 和南城 伸也. "超新星爆発と中性子合体  $r$ -プロセス元素の起源として". *天文月報*, 第 107 卷 (第 1 号):7–18, (2014).
- [10] Larry R. Nittler, Sachiko Amari, Ernst Zinner, S. E. Woosley, Roy S. Lewi. "Extinct  ${}^{44}\text{Ti}$  in presolar graphite and SiC: proof of a supernova origin". *Astroph. J.*, **462**:L31–L34, (1996).
- [11] Ilya Strashnov, Dave J. Blagburn, Jamie D. Gilmour. "Hyperfine structure induced isopic effects in krypton resonance ionization mass spectrometry". *Optics Comm.*, **282**:3487–3492, (2009).

## 謝辞

本論文をまとめるに際し、深い御理解と数々の御配慮、御指導を賜わりました東京工芸大学の西宮信夫教授に深く感謝申し上げます。また、本論文の内容について、有益な御助言、御指導を頂きました東京大学の志村努教授、東京工芸大学の星陽一名誉教授、をはじめとして、曾根順治教授、小林信一准教授、辛徳准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、筆者が2015年から東京工芸大学工学研究科電子情報工学専攻博士後期課程に入学して以来取り組んできた研究をまとめたものであります。その間、東京工芸大学鈴木正夫名誉教授には一貫して、本研究の遂行と本論文の完成に至るまで、懇切なる指導と御鞭撻を賜わり、心より感謝申し上げます。

また、日頃より指導と御鞭撻を賜わりました東京工芸大学コンピュータ応用学科の行谷時男准教授に深く感謝致します。

さらに、東京工芸大学藤橋忠悟名誉教授には本大学工学部生時代より研究、生活面において指導を賜わり、心より御礼申し上げます。

本研究の多くは、東京工芸大学工学部電子機械学科レーザー制御研究室の卒業研究生および大学院生の協力を得て行なわれたものであり、レーザー制御研究室の歴代卒業生および在学生各位に深く感謝致します。

最後に、今に至るまで筆者を暖かく見守り、激励して下さった恩師、諸先輩方、友人同志、知人の皆様、そして家族に心より感謝の意を表します。



## 発表論文・口頭発表等

## 発表論文

- 1) Near-Infrared Spectroscopy for Zeeman Spectra of Ti I in Plasma Using a Facing Target Sputtering System.  
Shinji Kobayashi, Nobuo Nishimiya, Masao Suzuki,  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **86**,104303-1–104303-8(2017).
  
- 2) Isotope Shifts in the Spectrum of the Neutral Titanium Atom.  
Shinji Kobayashi, Nobuo Nishimiya, Masao Suzuki,  
*Spectrochimica Acta Part B* **152**,30–37(2019).

## 国際会議

- 1) Isotope shift of Ti spectrum in a facing target sputtering system.  
Shinji Kobayashi, Nobuo Nishimiya,  
2nd International Conference on Atomic and Nuclear Physics., Las Vegas, Nevada, USA,  
Nov. 2017.
  
- 2) Zeeman spectra of Ti I in a facing target sputtering system.  
Nobuo Nishimiya, Shinji Kobayashi,  
2nd International Conference on Atomic and Nuclear Physics., Las Vegas, Nevada, USA,  
Nov. 2017.
  
- 3) DIRECT-POTENTIAL-FIT (DPF) ANALYSIS FOR THE  $A^3\Pi - X^1\Sigma^+$  System of  $I^{35/37}\text{Cl}$ .  
Shinji Kobayashi, Nobuo, Nishimiya, Tokio Yukiya, Masao Suzuki, Robert J. Le Roy,  
International Symposium on Molecular Spectroscopy 71th Meeting, Illinois USA June  
(2016).

## 国内発表

- 1) チタンサファイアレーザによるチタン原子のアイソトープスペクトル計測.  
榎本瑛夫, 小林慎治, 横山英佐, 西宮信夫, 鈴木正夫.  
第49回応用物理学学術講演会, (2017).
- 2) 近赤外飽和吸収分光によるTi原子におけるg因子の評価.  
小林慎治, 西宮信夫, 鈴木正夫.  
第50回応用物理学学術講演会, (2016).
- 3) 対向ターゲットスパッタ法によるTi原子の同位体スペクトルの測定.  
小林慎治、西宮信夫、鈴木正夫.  
第37回応用物理学関連連合講演会, (2016).
- 4) 近赤外線領域におけるIBr分子の吸収線を用いた光周波数較正方法の検討.  
三河寛太、小林慎治、行谷時男、西宮信夫、鈴木正夫.  
第37回応用物理学関連連合講演会, (2016).
- 5) IBr分子のA及びX状態の高精度ポテンシャル関数の解析.  
三河寛太、行谷時男、西宮信夫、小林慎治、勝山優、鈴木正夫.  
第37回応用物理学関連連合講演会, (2015).
- 6) SolsTis Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> レーザを用いたレーザ分光システムの構築.  
小林慎治、西宮信夫、行谷時男、鈴木正夫、三河寛太.  
第51回応用物理学学術講演会, (2015).

- 7) チタンサファイアレーザを用いた ICl 分子の  $A \leftarrow X$  振動回転スペクトル計測.

勝山優、小林慎治、行谷時男、西宮信夫、鈴木正夫.

第 51 回応用物理学学術講演会,(2015).

- 8) Ti 原子  $a^3F_2 \rightarrow y^3F_2$  における  $g$  因子の評価.

小林慎治、西宮信夫、鈴木正夫

第 52 回応用物理学学術講演会, (2015).