

JAERI-Research

97-078



ガドリニウム原子の無摂動リドベルグ系列の解析による  
電離ポテンシャルとその同位体効果の決定

1997年10月

宮部昌文・大場正規・若井田育夫

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 印 しばらき印刷(株)

ガドリニウム原子の無摂動リドベルグ系列の解析による電離ポテンシャルと  
その同位体効果の決定

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部  
宮部 昌文・大場 正規・若井田育夫

(1997年10月1日受理)

3波長3段階共鳴電離質量分析法を用いて、ガドリニウムのリドベルグ系列の質量分解電離スペクトルを観測した。6つのイオン状態(0, 261.841, 633.273, 3082.011, 3427.274, 3444.235  $\text{cm}^{-1}$ )に収束する系列を、 $J=0$ と1の10個の第2励起準位から測定した結果、多くの系列で主量子数の大きな領域に摂動の無い長い系列構造を見出すことができた。この無摂動構造の系列極限を解析することにより、ガドリニウムの第1イオン化ポテンシャルを従来の値よりも1桁以上高い精度で49601.45(30)  $\text{cm}^{-1}$ と決定できた。また同時に得られた各リドベルグ準位の同位体シフトから、第1イオン化ポテンシャルおよび励起イオン準位の同位体効果について新しい知見を得た。

Determination of Ionization Potential of Atomic Gadolinium and  
Its Isotope Effect: Analysis of Unperturbed Rydberg Series

Masabumi MIYABE, Masaki OHBA and Ikuo WAKAIDA

Department of Chemistry and Fuel Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 1, 1997)

Autoionizing Rydberg series converging to six states (0, 261.841, 633.273, 3082.011, 3427.274, 3444.235  $\text{cm}^{-1}$ ) of Gd ion have been observed by using three-color three-step photoionization via ten different 2nd-step levels of  $J=0$  or 1. While the perturbations with interlopers become significant in the region of  $n=30-35$  for most of the observed series, long and well-defined series structures appeared in higher energy region. From an analysis of such unperturbed structures, the first ionization potential of Gd atom was estimated to be 49601.45 (30)  $\text{cm}^{-1}$ . This is in good agreement with the previous value, but the accuracy is improved by about one order of magnitude. In addition, isotope effect on the ionization potential was also determined by isotope shifts of some Rydberg series.

Keywords: Gadolinium, Rydberg State, Ionization Potential, Isotope-shift, RIMS

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 装 置 .....	2
3. 結果と議論 .....	3
3.1 偏光法による中間準位のJ値の決定 .....	3
3.2 $J = 0, 1$ の第2励起準位から観測した自動電離リドベルグ系列 .....	4
3.3 イオン化極限の決定 .....	5
3.4 $J = 1$ のリドベルグ系列の電子配置 .....	6
3.5 リドベルグ系列の同位体シフト .....	7
3.6 イオン化ポテンシャルの同位体効果 .....	9
4. まとめ .....	11
謝 辞 .....	11
参考文献 .....	12

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
3. Results and Discussion .....	3
3.1 Assignment of $J=0$ and $J=1$ Levels .....	3
3.2 Observation of Rydberg Series .....	4
3.3 Determination of Ionization Potential .....	5
3.4 Electronic Configuration of Rydberg Series of $J=1$ .....	6
3.5 Level Isotope-shifts of Rydberg States .....	7
3.6 Isotope Effect on Ionization Potential .....	9
4. Summary .....	11
Acknowledgement .....	11
References .....	12

## 1 はじめに

原子の高励起状態の一種として、イオンのエネルギー準位の直下には、その準位に収束するリドベルグ状態による系列構造がしばしば観測される。これは1個の電子だけが高エネルギー軌道に入った状態で、その電子と残りのイオン芯との結合が非常に弱いため、イオン芯の電子状態を収束極限のイオン状態と等しいものとみなせる励起状態である。このような系列構造の観測は色々な元素で進んでおり、原子のイオン化ポテンシャル(I.P.: Ionization Potential)<sup>1)4)</sup>や、電子配置間相互作用(C.I.: Configuration Interaction)<sup>5)</sup>の研究に利用されている。また系列準位の分光学的な特徴を明らかにするために、寿命や自動電離速度の主量子数依存性を調べる研究や<sup>6)</sup>、微細構造、超微細構造、同位体シフトを測定する研究<sup>7)10)</sup>なども報告されている。

しかし、ランタノイド系列の中位に位置するガドリニウムについては、原子構造が特に複雑なため、これまでに行われた高励起状態の研究は少ない。ガドリニウムのリドベルグ系列を初めて観測したのはWorden<sup>11)</sup>らである。彼らは10個のランタノイド元素のI.P.を、3段階共鳴電離法で決定した。しかし、得られたI.P.の誤差は約 $5\text{cm}^{-1}$ で、同じ手法を用いて軽元素で行われている測定の誤差に比べて約1オーダー大きいものであった。Bekov<sup>12)</sup>も同じ方法でガドリニウムのI.P.を測定したが、誤差はWordenの値と同程度であった。またどちらの報告でも、個々の系列準位のエネルギーや帰属についての記述はなく、原子構造を調べるためにはさらに詳しい測定が必要であった。

これらの研究で測定誤差が大きかった理由の1つは $J = 2 \sim 4$ の第2励起準位を用いたことにある。分光項の多重度から考えて、彼らの観測したスペクトルには他のリドベルグ系列や多くの非リドベルグ状態(価電子状態)の重なりや、摂動による系列構造の乱れなどがあったと考えられる。

そこで本研究では、レーザー共鳴電離質量分析法(RIMS: Resonance Ionization Mass

Spectrometry)を用いて、まず偏光分光でJ値が0と1の第2励起準位を探し、次にこれらの準位を経由した励起により、J値の小さい(多重度の小さい)リドベルグ系列を観測した。観測のしやすさと、イオンの励起準位のエネルギーが精度良く測られていることを考慮して、イオンの励起準位へ収束する自動電離リドベルグ系列を主に観測した。またその分光学的な特徴を明らかにするために、同位体の信号を質量分解することで、各準位の同位体シフトをあわせて測定した。高励起状態の分光法としては、放射光等の紫外線光源と大型分光器を組合わせる発光や吸収分光などがあるが<sup>13)-15)</sup>、これには、(1)観測できる励起状態が基底状態から双極子遷移の可能なものに限られる、(2)多くの準安定状態から同時に励起が起こる場合にピークの同定が難しい、などの欠点がある。これに対してRIMSは、注目する励起状態だけを選択的に励起するため、比較的単純なスペクトルが得られるうえ、多段階励起の中間準位を変えることで、基底状態から直接には励起できない色々な準位が観測できるという特徴があり、準位密度の高い重金属原子の高励起状態の観測方法として最も優れたものと考えられる。

## 2 装置

実験装置は以前のものと同じである<sup>16)</sup>。その概要を図1に示す。3台のXeClエキシマレーザー(Resonetics LX100X)で励起される3台の疑似斜入射型色素レーザー(LAS LDL505OG, 線幅:約2GHz)の光を、真空度 $1 \times 10^{-7}$  torrの真空容器の中に導き、ガドリニウム原子ビームに垂直に照射した。原子ビームはタンタルのつば中の天然ガドリニウム金属片(約10g)を、タングステンメッシュヒーターで1450℃に加熱して発生させた。光吸収によって生じたイオンは数100nsecの遅延時間の後に光反応領域に印加した約50v/cmのパルス電場でリフレクトロン型質量分析器(質量分解能1200以上)に導き、MCPで検出した。イオン信号は広帯域増幅器で増幅した後、ボックスカー積分器(SRS SR250)で積算平均し

Spectrometry)を用いて、まず偏光分光でJ値が0と1の第2励起準位を探し、次にこれらの準位を経由した励起により、J値の小さい(多重度の小さい)リドベルグ系列を観測した。観測のしやすさと、イオンの励起準位のエネルギーが精度良く測られていることを考慮して、イオンの励起準位へ収束する自動電離リドベルグ系列を主に観測した。またその分光学的な特徴を明らかにするために、同位体の信号を質量分解することで、各準位の同位体シフトをあわせて測定した。高励起状態の分光法としては、放射光等の紫外線光源と大型分光器を組合わせる発光や吸収分光などがあるが<sup>13)-15)</sup>、これには、(1)観測できる励起状態が基底状態から双極子遷移の可能なものに限られる、(2)多くの準安定状態から同時に励起が起こる場合にピークの同定が難しい、などの欠点がある。これに対してRIMSは、注目する励起状態だけを選択的に励起するため、比較的単純なスペクトルが得られるうえ、多段階励起の中間準位を変えることで、基底状態から直接には励起できない色々な準位が観測できるという特徴があり、準位密度の高い重金属原子の高励起状態の観測方法として最も優れたものと考えられる。

## 2 装置

実験装置は以前のものと同じである<sup>16)</sup>。その概要を図1に示す。3台のXeClエキシマレーザー(Resonetics LX100X)で励起される3台の疑似斜入射型色素レーザー(LAS LDL505OG, 線幅:約2GHz)の光を、真空度 $1 \times 10^{-7}$  torrの真空容器の中に導き、ガドリニウム原子ビームに垂直に照射した。原子ビームはタンタルるつぼ中の天然ガドリニウム金属片(約10g)を、タンゲステンメッシュヒーターで1450℃に加熱して発生させた。光吸収によって生じたイオンは数100nsecの遅延時間の後に光反応領域に印加した約50v/cmのパルス電場でリフレクトロン型質量分析器(質量分解能1200以上)に導き、MCPで検出した。イオン信号は広帯域増幅器で増幅した後、ボックスカー積分器(SRS SR250)で積算平均し



て、色素レーザーの波長制御用コンピューターに、AD変換器を介して取り込んだ。また真空容器を透過したレーザー光は、U/Arホロカソードランプにも導き、発生する光ガルバノ信号を波長校正信号としてコンピューターに同時記録した。さらに、一部の共鳴ピークの波長についてはフィゾー干渉計(Lasertechnics 100F)を用いて測定した。これにより得られる波長の絶対値の精度は $\pm 0.005\text{nm}$ 程度と評価される。波長を固定した第1、第2励起レーザーの偏光方向はバビネソレイユ補償板で調整し、波長掃引する電離レーザーの偏光方向は掃引範囲に中心波長のある0次水晶波長板で調整した。

### 3 結果と議論

#### 3.1 偏光法による中間準位のJ値の決定

$31000\text{-}36000\text{cm}^{-1}$ に存在するJ値が0と1の奇パリティ準位を探するため、3段階電離スキームの第2段、第3段の偏光方向を互いに水平、垂直に変えてイオン発生量の違いを観測する実験を行った。図2にこの分光法の原理<sup>17)</sup>を示す。これは3段階電離スキームの励起の様子を磁気サブレベルまで考慮して描いたもので、左が偶同位体、右が奇同位体の例である。ガドリニウムの基底準位(J=2)から上準位に向かって $J=2 \rightarrow 1 \rightarrow 1 \rightarrow 0$ となるスキームでは、第2、第3段の偏光が平行の場合 $m=0 \rightarrow m=0$ のサブレベル間遷移が禁止になり、電離準位まで原子が励起されない。一方、奇同位体では超微細相互作用によりこのようなサブレベル間遷移の禁制が解けるため、同じ励起スキームでも電離が起こる。また第2、第3段の偏光が垂直の場合には、偶同位体でも $m=\pm 1$ の第2励起状態から電離が起こるため、偶奇同位体のスペクトルの変化が現れない。従って偶奇同位体の電離スペクトルの偏光による違いを調べることで、電離スペクトルにJ=0の準位が現れているかどうかを調べることができる。もしJ=0の電離準位が見つければ第2励起準位のJ値は1であり、逆に偏光によるスペクトルの形状変化が全く無ければ、第2準位のJ値は0に確定する。

て、色素レーザーの波長制御用コンピューターに、AD変換器を介して取り込んだ。また真空容器を透過したレーザー光は、U/Arホロカソードランプにも導き、発生する光ガルバノ信号を波長校正信号としてコンピューターに同時記録した。さらに、一部の共鳴ピークの波長についてはフィゾー干渉計(Lasertechnics 100F)を用いて測定した。これにより得られる波長の絶対値の精度は $\pm 0.005\text{nm}$ 程度と評価される。波長を固定した第1、第2励起レーザーの偏光方向はバビネソレイユ補償板で調整し、波長掃引する電離レーザーの偏光方向は掃引範囲に中心波長のある0次水晶波長板で調整した。

### 3 結果と議論

#### 3.1 偏光法による中間準位のJ値の決定

$31000\text{-}36000\text{cm}^{-1}$ に存在するJ値が0と1の奇パリティ準位を探するため、3段階電離スキームの第2段、第3段の偏光方向を互いに水平、垂直に変えてイオン発生量の違いを観測する実験を行った。図2にこの分光法の原理<sup>17)</sup>を示す。これは3段階電離スキームの励起の様子を磁気サブレベルまで考慮して描いたもので、左が偶同位体、右が奇同位体の例である。ガドリニウムの基底準位(J=2)から上準位に向かって $J=2 \rightarrow 1 \rightarrow 1 \rightarrow 0$ となるスキームでは、第2、第3段の偏光が平行の場合 $m=0 \rightarrow m=0$ のサブレベル間遷移が禁止になり、電離準位まで原子が励起されない。一方、奇同位体では超微細相互作用によりこのようなサブレベル間遷移の禁制が解けるため、同じ励起スキームでも電離が起こる。また第2、第3段の偏光が垂直の場合には、偶同位体でも $m=\pm 1$ の第2励起状態から電離が起こるため、偶奇同位体のスペクトルの変化が現れない。従って偶奇同位体の電離スペクトルの偏光による違いを調べることで、電離スペクトルにJ=0の準位が現れているかどうかを調べることができる。もしJ=0の電離準位が見つければ第2励起準位のJ値は1であり、逆に偏光によるスペクトルの形状変化が全く無ければ、第2準位のJ値は0に確定する。

測定は文献<sup>16)-18)</sup>でJ値が0または1と推定されている7個の準位と、J=1が確定している3個の準位について行った。第2、第3段のレーザー光は、第1段のパルス照射後、30ns程経ってから同時に照射した。図3にJ=1が確定している $35254\text{cm}^{-1}$ の準位から観測した電離スペクトルの例を示す。上が2段目と3段目の偏光を平行にした場合、下が垂直にした場合の例である。偶同位体で平行偏光のとき、中央の鋭いイオンピークが消える様子がはっきりとわかる。図4はこの波長で発生するイオンのマススペクトルを測定したものである。垂直偏光では全ての同位体がイオン化されるのに対して、平行偏光では、確かに質量数155と157の奇同位体のみがイオン化されることが確認できる。このようにして、多くの中間準位の電離スペクトルで、偶、奇同位体のスペクトル変化を調べた結果、 $31236.74\text{cm}^{-1}$ と $34601.68\text{cm}^{-1}$ の2つの準位がJ=0の準位であること、残り5個のJ値未確定準位がJ=1の準位であることが新たに判明した。また3個の確定準位についてもJ=1であることが再確認できた。表1に同定されたJ=0,1の第2励起準位をまとめる。表のJ=1の準位はここで行った偏光分光と同じ原理で偶、奇同位体を分離する方法に利用できるため、特にレーザー同位体分離への応用にとって重要と考えられる。

### 3.2 J=0,1の第2励起準位から観測した自動電離リドベルグ系列

表1の10個のJ=0,1の第2励起準位を用いて、イオン化極限から約 $4000\text{cm}^{-1}$ 上方までのエネルギー領域の電離スペクトルを測定し、イオンの基底状態 $E_1(0\text{cm}^{-1})$ 、第1励起状態 $E_2(261.841\text{cm}^{-1})$ 、第2励起状態 $E_3(633.273\text{cm}^{-1})$ 、第7励起状態 $E_7(3082.011\text{cm}^{-1})$ 、第8励起状態 $E_8(3427.274\text{cm}^{-1})$ 、第9励起状態 $E_9(3444.235\text{cm}^{-1})$ に収束するリドベルグ系列を観測した。図5に関連するガドリニウムのエネルギー準位図を示す。また図6(a)(b)に $34601.68\text{cm}^{-1}$ 準位から観測した $E_2$   $E_3$ に収束する系列、図6(c)に $34697.74\text{cm}^{-1}$ 準位から観測した $E_9$ に収束する系列のスペクトルの一部を示す。これらは $^{160}\text{Gd}$ から $^{152}\text{Gd}$ までの同位体イオンを積算して求めた天然ガドリニウムのスペクトルである。ここで図中の数字は後述する方法で決めた

主量子数 $n$ を表している。

$J=0$ の第2励起準位の場合、 $J=1$ の電離準位だけが許容遷移であり、また後述するように、その $J=1$ の準位が生じる電子配置の数が限られることから、非常に単純なスペクトルが観測された(図6(a),(b))。一方、 $J=1$ の第2励起準位の場合には、 $J=0,1,2$ の3種類の電離準位が励起されるのでスペクトルはやや複雑になるが、それでも長い系列スペクトルを識別することができた(図6(c))。観測された幾つかの系列では、主量子数35以下に価電子状態との摂動によるファノ型のピーク<sup>19)</sup>が観測された。しかし、より短波長側のピークは幅の狭い左右対称のピークとなっており、広い摂動フリー領域のあることが分かった。これら摂動フリーのスペクトルから各リドベルグピークの波長を求め、観測に用いた下準位のエネルギー文献値<sup>20)</sup>を加えることにより、各準位のエネルギーを導出した。その結果を表2(a)-(c)に示す。

### 3.3 イオン化極限の決定

観測された摂動の無い領域のリドベルグ準位のエネルギーから、次のようなリドベルグリッツの式を使って、収束極限をパラメーターとして量子欠損 $\delta$ を計算した。

$$E = I - \frac{R_{Gd}}{(n - \delta)^2}$$

但し、 $I$ は系列極限、 $n$ は主量子数である。ここでガドリニウムの質量補正されたリドベルグ定数として

$$R_{Gd} = R_{\infty} \frac{M}{M + m_e} = 109736.933 \text{ cm}^{-1}$$

を用いた。また系列極限は原子のイオン化ポテンシャルに1価イオンの励起準位エネルギー<sup>20)</sup>を加えたものを用いた。

後述するように観測した系列はf電子系列なので、多くの準位の量子欠損が0~1の範囲

に入るように主量子数を割り当てた。しかしイオン化ポテンシャルの決定に直接関係するのは主量子数から量子欠損を差し引いた量なので、この主量子数の割り当ての妥当性が問題となることはない。

表2(a)-(c)の各系列の量子欠損は表の $\delta$ の欄に示す。またこの表から描いた量子欠損と主量子数の関係を図7(a)-(c)に示す。摂動の無い系列では、この量子欠損の主量子数依存性は極めて小さいはずであり<sup>21)</sup>、量子欠損が最も広い範囲で一定になる値がイオン化極限の最も確からしい値と考えられる。観測された多くの系列で以上のような解析を行い、観測範囲と得られたI.P.の値を表3にまとめた。この表からガドリニウムのI.P.の平均値は $49601.45\text{cm}^{-1}$ 、誤差は約 $0.3\text{cm}^{-1}$ と求められた。この誤差は測定値の統計誤差(線幅による誤差を含む)、波長絶対値の測定誤差及び下準位のエネルギー誤差から評価したものである。得られたI.P.の値はWordenの報告値<sup>11)</sup>とBekovの報告値<sup>12)</sup>のほぼ中間の大きさと、従来より1桁以上精度の高い値である。

主量子数の大きい準位ほど、その量子欠損は系列極限の値に対して敏感である。従って主量子数の大きい系列が観測された $34601.68(10)$ や $34697.74(10)\text{cm}^{-1}$ などの解析から、本来もっと精度の高いI.P.が得られると期待される。しかしこれらの準位はエネルギー誤差が $0.1\text{cm}^{-1}$ と比較的大きいため、これが得られるI.P.の誤差を大きくしている。より高い精度でI.P.を決めるためには、これらの第2励起準位の精度の高いエネルギーを知ることが必要である。

### 3.4 J=1 のリドベルグ系列の電子配置

観測した幾つかの系列の電子配置は選択則によって推定できる。まず今回観測した系列のパリティは偶、イオン芯のパリティは奇なので、リドベルグ電子のパリティは奇でなければならない。そこでここではp電子とf電子を考える。電子のスピン、軌道角運動量を合成した全角運動量は、p電子で $1/2$ または $3/2$ 、f電子で $5/2$ または $7/2$ なので、これら4種類

の電子とイオン芯の全角運動量の結合を考える。

ガドリニウムイオンの $E_2$ 、 $E_9$ 状態の $J$ 値は $7/2$ なので、この準位に収束する系列には次の $J$ 値のものが存在可能である。

$$\begin{array}{llll} \text{p電子系列} & [\text{core}]np_{1/2} & J=3,4 & \text{f電子系列} & [\text{core}]nf_{5/2} & J=1,2,3,4,5,6 \\ & [\text{core}]np_{3/2} & J=2,3,4,5 & & [\text{core}]nf_{7/2} & J=0,1,2,3,4,5,6,7 \end{array}$$

ここで $[\text{core}]$ は $E_2$ の場合 $[f^7 ds(^{10}D^{\circ}_{7/2})]$ 、 $E_9$ の場合 $[f^7 ds(^8S^{\circ}_{7/2})]$ である。

一方、イオンの $E_3$ 状態の $J$ 値は $9/2$ なので、この準位に収束する系列には次の $J$ 値の準位が存在可能である。

$$\begin{array}{llll} \text{p電子系列} & [\text{core}]np_{1/2} & J=4,5 & \text{f電子系列} & [\text{core}]nf_{5/2} & J=2,3,4,5,6,7 \\ & [\text{core}]np_{3/2} & J=3,4,5,6 & & [\text{core}]nf_{7/2} & J=1,2,3,4,5,6,7,8 \end{array}$$

ここで $[\text{core}]$ は $[f^7 ds(^{10}D^{\circ}_{9/2})]$ である。

本研究で $J=0$ の第2励起状態から観測された $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_9$ に収束する系列は、選択則により $J=1$ でなければならないので、上の結果から、それらはいずれもリドベルグ電子が $f$ 軌道に入った配置であることがわかる。中でも $E_3$ に収束する系列は唯一の電子配置： $f^7 ds(^{10}D^{\circ}_{9/2})nf_{7/2}$ に確定する。これまで重金属原子の高励起状態の電子配置はほとんど同定されていないので、このように電子配置の確定した系列状態が得られたことは、今後の理論的な解析を進める上でも重要な成果であると考えられる。

### 3.5 リドベルグ系列の同位体シフト

本研究では多くの系列で質量分解電離スペクトルも記録し、各リドベルグ準位の同位体シフトを求めた。5台のボックスカー積分器を用いることで、天然存在比の高い5つの同位体、即ち $^{160}\text{Gd}$ 、 $^{158}\text{Gd}$ 、 $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{156}\text{Gd}$ 、 $^{155}\text{Gd}$ の電離スペクトルを同時に測定した。得られた質量分解スペクトルの一例として、 $34601\text{cm}^{-1}$ から観測した $E_3$ に収束する系列のスペクトルのうち $n=40$ 付近と $n=55$ 付近を拡大したものを図8に示す。シフト量が比較できるよう横軸ス

ケールは共通にしてある。図から主量子数が変わっても、同位体シフト量がほとんど変わらないことがわかる。また奇同位体のピークが、対応する偶同位体のピークよりも僅かに広がっており、奇準位の超微細構造の影響と考えられる。

このようなスペクトルから各リドベルグ遷移の同位体シフトを次の手順で求めた。まず  $m=160$  の同位体のピークを基準にして各同位体ピークのエネルギー間隔、即ち 160-158, 160-157, 160-156, 160-155 のシフト量を求めた。各準位の同位体シフトは報告値<sup>22)</sup>との比較が容易になるよう、160-154 のシフト量によって代表させた。そのために、これらのシフト量それぞれに 3.255, 1.826, 1.656, 1.240 の相対同位体シフト因子を乗じて 160-154 のシフト量に換算し、その平均値を求めてそれぞれの遷移の同位体シフトとした。ここで利用した相対同位体シフト因子は Kronfeldt が報告しているガドリニウムの低励起状態の高精度同位体シフトから決めたものである<sup>23)</sup>。その精度は  $\pm 0.006$  程度で、我々の測定精度より十分高いので、換算による誤差は無視できる。

このようにして求めた遷移の同位体シフトの一例を、表 2(a)-(c) の  $IS_{160-154}$  欄にまとめて示す。符号は重い同位体が高波数側にある場合を正とした。同位体シフトの測定誤差は遷移の強度によっても変わるが、最も良いもので  $10 \text{ mk}$  ( $\text{mk} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) 程度である。各表の最下段には、系列の全ての準位のシフト量の平均値とその標準偏差を示した。このような解析を多くの系列で行って、得られた結果を比較したものが表 4 である。 $IS_{\text{up}}$  の値は表 2 のような遷移の同位体シフトから、第 2 励起準位の同位体シフト  $IS_{\text{low}}$  を考慮して、系列準位の同位体シフトを求めたものである。なおこの中間準位の同位体シフト  $IS_{\text{low}}$  の値も、我々が共鳴電離分光によって測定した値である<sup>22)</sup>。この表から、同一極限に収束する系列の同位体シフトは誤差範囲で一致し、さらに  $f^7ds$  ( $^{10}\text{D}$ ) 配置の  $E_1, E_2, E_3$  へ向かう系列の同位体シフトはいずれも  $-77 \pm 20 \text{ mK}$  程度、一方  $f^7s^2$  ( $^8\text{S}$ ) 配置の  $E_9$  へ向かう系列のシフト量は  $33 \pm 20 \text{ mK}$  となることが分かった。

### 3.6 イオン化ポテンシャルの同位体効果

リドベルグ状態は1つの電子(リドベルグ電子)が核から遠く離れた軌道を回っている状態であり、リドベルグ電子の束縛エネルギーは主に核からのクーロン力に起因している。リドベルグ電子の核における存在確率が小さいことから、同位体の核の違いがその束縛エネルギーに及ぼす影響も極めて小さいと考えられ、このため、リドベルグ状態の同位体シフトはイオン芯の同位体シフト、即ち、収束極限のイオン準位のシフト量と近似的に等しくなるものと考えられる。実際、アルカリ(土類)金属原子では、 $n$ の大きいところでリドベルグ準位の同位体シフトがイオン化極限の同位体シフトの計算値に漸近する様子が明らかになっている<sup>9)-10)</sup>。また前節で述べたように、ガドリニウムの同一リドベルグ系列の多くの準位でシフト量が変わらないことや、同じ電子配置のイオン状態へ向かう系列のシフトが等しいことから、この考えが支持される。

ガドリニウムの1価イオンのエネルギー準位の同位体シフトは、Brix<sup>24)</sup>が報告しており、Kronfeldtの相対同位体シフト比<sup>23)</sup>によって160-154の同位体シフトに換算した値は、 $E_1$ を基準とすると、 $E_2 \sim E_3$ がほぼゼロ、 $E_9$ が+94 mKとなる。一方、表4から $E_1$ を基準にして $E_9$ の同位体シフトを求めると $+110 \pm 28$  mKとなり、両者は誤差範囲で一致する。しかし、この様なリドベルグ系列の観測で得られるイオン準位の同位体シフトには、古典分光では得られないもう1つの物性情報として、中性原子と1価イオンという2つの系の同位体シフト、言い換えれば、イオン化ポテンシャルの同位体シフトの情報が含まれている。イオン基底準位の同位体シフトを中性原子の基底準位から測った-80mKという値は、中性原子の系と1価イオンの系という2つの系の間の同位体シフトに対応している。

準位の同位体シフトは電子配置と強く相関している。特に原子核近傍のs電子密度に比例しており、密度が増えるほどシフト量はプラス側に増加する。ガドリニウムの中性原子と1価イオンの基底準位の電子配置はそれぞれ $f^7ds^2$ と $f^7ds$ であり、中性原子から見るとイオンの基底状態はs電子密度が減少することになるので、その同位体シフトは負符号とな



ることが理解できる。また中性原子励起状態の同位体シフトの報告値と比較すると、s電子が1つだけの配置、例えば、 $f^7d^2s$ ,  $f^7dsp$ ,  $f^8sp$ ,  $f^7sp^2$ などの同位体シフトは-80~-150 mK程度なので<sup>22)-26)</sup>、-80 mKという1価イオンの基底状態の同位体シフトも妥当な大きさであると思われる。

このような方法でイオン化ポテンシャルの同位体効果を調べる場合、価電子準位との摂動があると、波動関数の混じり具合で同位体シフトの大きさが変化してしまうので、摂動の無い系列を利用する必要がある。本研究では、図7の量子欠損の主量子数依存性曲線からも分かるように、 $n=40$ 以上では観測したほとんどの系列で量子欠損がほぼ一定になっているので、今回得られた値も十分妥当なものと考えられる。また観測されたリドベルグ系列が、核近傍の存在確率の特に小さいf電子系列であったことも、同位体シフトの主量子数依存性が小さかった理由の1つと考えられる。

Pendrillらが測定したアルカリ土類金属のリドベルグ準位の同位体シフトは、正常質量シフト(NMS: Normal Mass Shift)の計算結果と良く一致することが示されている<sup>9),10)</sup>。しかしアルカリ(土類)金属とランタノイド原子とでは、同位体シフトの起源が異なり、前者では質量シフト、後者では核の体積変化に伴う体積シフト(FS: Field Shift)が主である。このため今回のガドリニウムの系列の同位体シフトに含まれる正常質量シフトもわずか6.6~7.1mK程度と見積もられ、そのエネルギー依存性も小さい。従って本解析では、Pendrillらと同様の方法で、リドベルグ準位や下準位の正常質量シフト、特異質量シフト(SMS: Specific Mass Shift)、体積シフトを分けることはしなかった。

原子やイオンの基底状態は、配置間混合の少ない比較的純粋な電子配置の準位なので、2つの系の基底状態間の同位体シフト量は、原子構造計算に用いる波動関数の精度を確かめる上で重要な値と考えられる。また、この値により、未知の自動電離準位の同位体シフトを既に報告されているイオン準位の同位体シフトから予想できるようになるので、レーザー同位体分離で重要な同位体シフトの大きい電離遷移を探すことにも利用できると考えられる。

#### 4 まとめ

偏光分光法により $J=0$ と準位 2 個と $J=1$ の準位 5 個を同定し、これらの準位から6つのイオン状態へ収束するリドベルグ系列のスペクトルを観測した。観測された摂動の無い系列スペクトルから、第1イオン化ポテンシャルの値を従来より 1 桁以上高い精度で決定した。また、リドベルグ状態の同位体シフトから、このイオン化ポテンシャルの同位体効果を初めて明らかにした。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたって助言と激励を頂きました柴田猛順室長に深く感謝いたします。また本原稿を閲読していただき、貴重なコメントを頂きました燃料研究部主任研究員、白石浩二氏に深く感謝いたします。

#### 4 まとめ

偏光分光法により $J=0$ と準位 2 個と $J=1$ の準位 5 個を同定し、これらの準位から6つのイオン状態へ収束するリドベルグ系列のスペクトルを観測した。観測された摂動の無い系列スペクトルから、第1イオン化ポテンシャルの値を従来より 1 桁以上高い精度で決定した。また、リドベルグ状態の同位体シフトから、このイオン化ポテンシャルの同位体効果を初めて明らかにした。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたって助言と激励を頂きました柴田猛順室長に深く感謝いたします。また本原稿を閲読していただき、貴重なコメントを頂きました燃料研究部主任研究員、白石浩二氏に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Marijnissen A, Meulen J J, Hackett P A and Simard B: *Phys. Rev. A* **52** 2606 (1995)
- 2) Worden E F, Carlson L R, Johnson S A, Paisner J A and Solarz R W: *J. Opt. Soc. Am.* **B10** 1998 (1993)
- 3) Page R H and Gudeman C S: *J. Opt. Soc. Am.* **B7** 1761 (1990)
- 4) Coste A, Avril R, Blancard P, Chatelet J, Lambert D, Legre J, Liberman S and Pinard J: *J. Opt. Soc. Am.* **72** 103 (1982)
- 5) Lu K T: *Phys. Rev.* **A16** 2184 (1977)
- 6) Vidolova-Angelova E.P. Angelov D A, Krustev T B, Mincheva S T: *Z. Phys* **D23** 215 (1992)
- 7) Hong F L, Maeda H, Matsuo Y, Takami M: *Jpn.J.Appl.Phys.* **33** 1696 (1994)
- 8) de Graaff R J, Bente E A J M, Hogervorst W, Wannstrom A: *Phys.Rev.***A37** 4532 (1988)
- 9) Lorenzen C -J, Niemax K and Pendrill L R: *Phys. Rev.* **A28** 2051 (1983)
- 10) Pendrill L R: *Physica Scripta* **T70** 151 (1997)
- 11) Worden E F, Solarz R W, Paisner J A and Conway J G: *J. Opt. Soc. Am.* **68** 52 (1978)
- 12) Bekov G I, Vidolova-Angelova E P, Letokhov V S and Mishin V I: *Laser Spectroscopy IV* (Berlin: Springer-Verlag) p 283 (1979)
- 13) Smith G, Tomkins F S: *Proc. R. Soc. Lond.* **A342** 149 (1975)
- 14) Yoo R K, Ruscic B, Berkowitz J: *J. Phys.B: At. Mol. Phys.* **B28** 1743 (1995)
- 15) Baig M A, Ali R, Bhatti S A: *JOSA* **B14** 731 (1997)
- 16) Miyabe M, Wakaida I and Arisawa T: *J. Phys.B: At. Mol. Phys.* **29** 4073 (1996)
- 17) Guyadec E Le, Ravoire J, Botter R, Lambert F and Petit A: *Optics Comm.* **76** 34 (1990)
- 18) Haynam C A, Comaskey B J, Conway J, Eggert J, Glaser J, Ng E W, Paisner J A, Solarz R W and Worden E F: *SPIE* **1859** 24 (1993)
- 19) Fano U: *Phys. Rev.* **124** 1866 (1961)
- 20) Martin W C, Zalubas R and Hogan L: *Atomic Energy Levels - The Rare-earth Elements*, NSRDS-NBS 60 (Washington DC: US Govt Printing Office)
- 21) Maeda H, Matsuo Y and Takami M: *Phys. Rev.* **A45** 1732 (1992)
- 22) Miyabe M and Wakaida I: to be published in *J. Phys.B: At. Mol. Phys.* **30** (1997)
- 23) Kronfeldt H-D, Klemz G and Weber D-J: *J. Phys.B: At. Mol. Phys.* **23** 1107 (1990)
- 24) Brix P: *Z. Phys.* **141** 1 (1954)
- 25) Ahmad S A, Venugopalan A and Saksena G D: *Spectrochim Acta* **37B**, 637 (1982)
- 26) Afzal S M, Venugopalan A and Ahmad S A: *Z. Phys* **D41** 95 (1997)

表1 J=0,1 と同定された第2励起準位

energy (cm <sup>-1</sup> )	J-value
31236.74	0
34601.68	0
<hr/>	
31064.55	1
31772.75	1
32660.836	1 <sup>a</sup>
32881.69	1
33037.80	1
34586.75	1 <sup>b</sup>
34697.74	1
35254.585	1 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> [20]<sup>b</sup> [18]

表2 観測されたりドベルグ状態  
 (a)  $34601.68 \text{ cm}^{-1}$  から観測した  $E_2$  へ収束する系列

n	Energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$	$IS_{160-154}$ (mK)
37	49783.25	-0.02	197
38	49787.32	0.00	182
39	49791.12	0.02	193
40	49794.65	0.03	205
41	49797.90	0.05	193
42	49801.01	0.04	203
43	49803.85	0.05	197
44	49806.50	0.06	194
45	49809.01	0.05	197
46	49811.33	0.06	209
47	49813.50	0.07	205
48	49815.57	0.07	203
49	49817.52	0.06	188
50	49819.32	0.07	196
51	49821.04	0.06	203
52	49822.65	0.06	215
53	49824.13	0.09	207
54	49825.63	0.05	204
55	49826.99	0.05	213
56	49828.28	0.04	202
57	49829.47	0.07	211
58	49830.66	0.04	194
59	49831.72	0.08	215
60	49832.76	0.08	192
61	49833.75	0.10	202
62	49834.70	0.09	213
63	49835.63	0.06	223
64	49836.47	0.08	194
65	49837.31	0.06	212
66	49838.09	0.06	174
67	49838.82	0.09	215
68	49839.55	0.07	234
69	49840.22	0.09	194
70	49840.90	0.05	189
71	49841.55	0.02	179
72	49842.15	0.02	208
73	49842.70	0.07	

200 (15)

表2 観測されたりドベルグ状態  
 (b)  $34601.68 \text{ cm}^{-1}$  から観測した  $E_3$  へ収束する系列

n	Energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$	IS <sub>160-154</sub> (mK)
36	50149.92	0.03	
37	50154.28	0.06	
38	50158.32	0.10	197
39	50162.19	0.10	213
40	50165.75	0.11	199
41	50169.10	0.10	177
42	50172.16	0.12	233
43	50175.04	0.12	209
44	50177.71	0.12	213
45	50180.21	0.13	221
46	50182.57	0.13	211
47	50184.75	0.13	201
48	50186.84	0.12	185
49	50188.71	0.16	199
50	50190.59	0.13	219
51	50192.31	0.13	203
52	50193.92	0.14	192
53	50195.43	0.15	182
54	50196.91	0.12	200
55	50198.27	0.12	190
56	50199.51	0.17	184
57	50200.78	0.13	208
58	50201.95	0.13	204
59	50203.07	0.11	204
60	50204.07	0.16	200
61	50205.06	0.16	218
62	50206.01	0.16	204
63	50206.92	0.17	206
64	50207.79	0.15	198
65	50208.60	0.18	186
66	50209.38	0.19	192
67	50210.16	0.15	190
68	50210.91	0.10	198
69	50211.57	0.14	212
70	50212.20	0.18	190
71	50212.84	0.17	210
72	50213.42	0.21	188
73	50214.03	0.16	200
74	50214.62	0.11	212
75	50215.13	0.14	178

表2 観測されたりドベルゲ状態  
 (b)  $34601.68 \text{ cm}^{-1}$  から観測した  $E_3$  へ収束する系列

n	Energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$	$IS_{160-154}$ (mK)
76	50215.64	0.14	216
77	50216.13	0.15	208
78	50216.67	0.02	178
79	50217.08	0.11	210
80	50217.52	0.11	222
81	50217.91	0.18	196
82	50218.30	0.23	202
83	50218.72	0.18	192
84	50219.13	0.08	236
85	50219.50	0.08	
86	50219.86	0.04	
87	50220.16	0.18	
			200 (15)



表2 観測されたりドベルグ状態  
 (c)  $34697.74 \text{ cm}^{-1}$  から観測した  $E_9$  へ収束する系列

n	Energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$	$IS_{160-154}$ (mK)
42	52983.46	0.02	
43	52986.17	0.07	
44	52988.92	0.05	64.9
45	52991.33	0.09	63.8
46	52993.64	0.10	81.4
47	52995.85	0.09	56.8
48	52997.89	0.10	55.6
49	52999.83	0.10	69.3
50	53001.64	0.11	58.4
51	53003.39	0.09	57.3
52	53005.00	0.09	46.5
53	53006.54	0.08	57.9
54	53007.98	0.08	49.3
55	53009.36	0.07	66.6
56	53010.66	0.05	61.1
57	53011.86	0.08	57.4
58	53012.98	0.11	57.2
59	53014.09	0.11	59.1
60	53015.13	0.11	55.7
61	53016.10	0.14	63.0
62	53017.04	0.15	59.8
63	53017.98	0.11	49.8
64	53018.87	0.08	43.7
65	53019.63	0.16	58.4
66	53020.50	0.04	
67	53021.24	0.06	
68	53021.91	0.12	
69	53022.63	0.06	
70	53023.31	0.03	
71	53023.89	0.10	

59 (8)

表3 系列極限の解析から求めたイオン化ポテンシャル

	Ion-core		2nd-level		n	IP (cm <sup>-1</sup> )
	Configuration	Energy (cm <sup>-1</sup> )	Energy (cm <sup>-1</sup> )	J		
E <sub>2</sub>	f <sup>7</sup> ds( <sup>10</sup> D <sup>o</sup> <sub>7/2</sub> )	261.841	34601.68	0	32-74	49601.48
			31236.74	0	23-66	49601.42
			31772.75	1	41-76	---
			32881.69	1	33-62	---
			34586.75	1	44-68	49601.45
			31064.85	1	36-64	49601.40
			34697.74	1	44-65	49601.45
E <sub>3</sub>	f <sup>7</sup> ds( <sup>10</sup> D <sup>o</sup> <sub>9/2</sub> )	633.273	34601.68	0	22-84	49601.44
			31236.74	0	20-56	49601.40
			31772.75	1	27-87	---
			32881.69	1	22-39	---
			32660.84	1	19-57	49601.45
34697.74	1	42-75	49601.45			
E <sub>7</sub>	f <sup>7</sup> ds( <sup>8</sup> D <sup>o</sup> <sub>5/2</sub> )	3082.011	35254.59	1	34-54	49601.45
			34697.74	1	46-87	49601.45
E <sub>8</sub>	f <sup>7</sup> ds( <sup>8</sup> D <sup>o</sup> <sub>7/2</sub> )	3427.274	34697.74	1	28-46	49601.50
E <sub>9</sub>	f <sup>7</sup> s <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> S <sup>o</sup> <sub>7/2</sub> )	3444.235	34601.68	0	23-48	49601.45
			34586.75	1	25-66	49601.45
			35254.59	1	18-48	49601.45
			34697.74	1	29-77	49601.49

表4 リドベルグ系列の同位体シフト

configuration	E <sub>ion</sub>	E <sub>low</sub>	IS <sub>low</sub> <sup>160-154</sup>	IS <sub>up</sub> <sup>160-154</sup>	
	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(mK)	(mK)	
E <sub>1</sub>	f <sup>7</sup> ds( <sup>10</sup> D <sub>5/2</sub> )	0	35254.59	-90.8 ± 10	-80 ± 18
E <sub>2</sub>	f <sup>7</sup> ds( <sup>10</sup> D <sub>7/2</sub> )	261.84	31236.86	-222 ± 10	-79 ± 17
			31772.75	-268 ± 10	-73 ± 28
			34697.74	-23.4 ± 10	-79 ± 18
			34601.68	-275 ± 10	-75 ± 25
			34586.79	-256 ± 10	-76 ± 13
			35254.59	-90.8 ± 10	-77 ± 22
E <sub>3</sub>	f <sup>7</sup> ds( <sup>10</sup> D <sub>9/2</sub> )	633.27	31236.86	-222 ± 10	-81 ± 14
			31772.75	-268 ± 10	-79 ± 28
			34601.68	-275 ± 10	-75 ± 21
E <sub>9</sub>	f <sup>7</sup> s <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )	3444.2	34586.79	-256 ± 10	39 ± 24
			34601.68	-275 ± 10	27 ± 32
			34697.74	-23.4 ± 10	36 ± 14

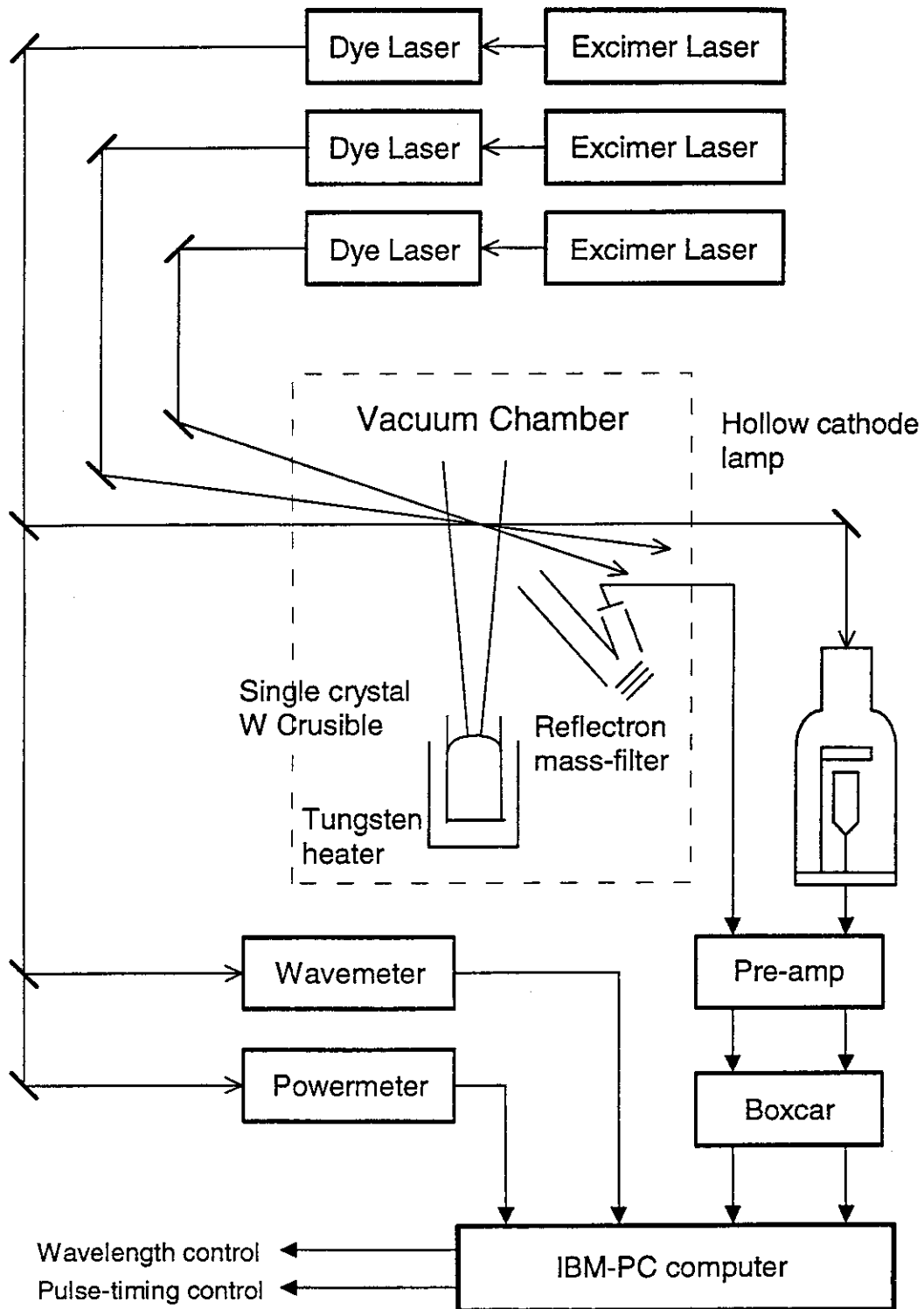
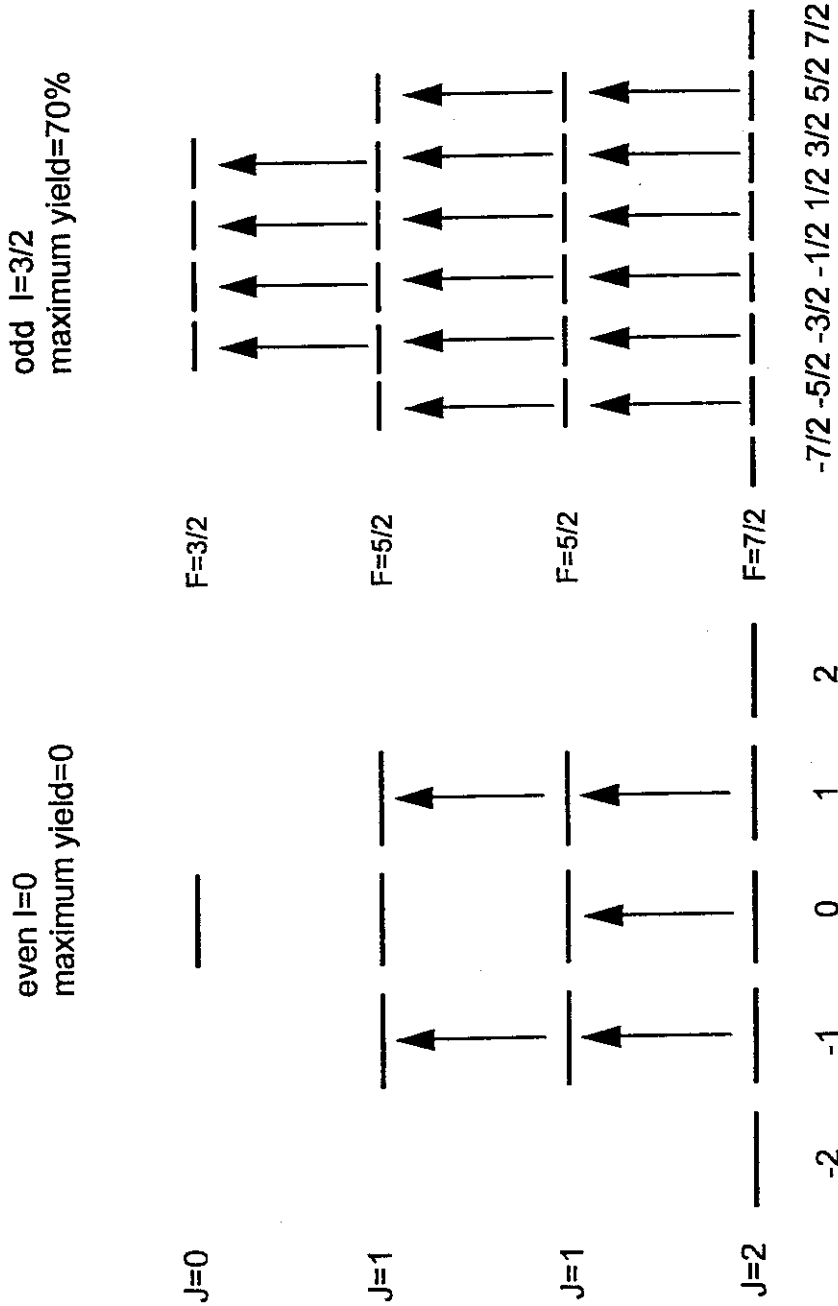


図1 実験装置



**note** many other HFS paths exist.  
If  $l=3/2$ ,  $J=2$  level splits into 4 HFS levels with  $F=7/2$   $5/2$   $3/2$   $1/2$ .

**図2 偏光分光法の原理**  
 奇同位体ではここに示した以外にも多くの超微細準位が存在する。最大イールドとは、基底準位のサブレベルのうち、自動電離準位まで励起されるものの割合である。  
 $\Delta J=0$  のとき、 $m=0 \rightarrow m=0$  のサブレベル間遷移は禁止になるため、第2、第3励起光の偏光が互いに平行の場合、偶同位体の電離が起らない。垂直の場合は第2励起準位の  $m=\pm 1$  のサブレベルから自動電離状態へ遷移するため、偶奇同位体とも電離する。

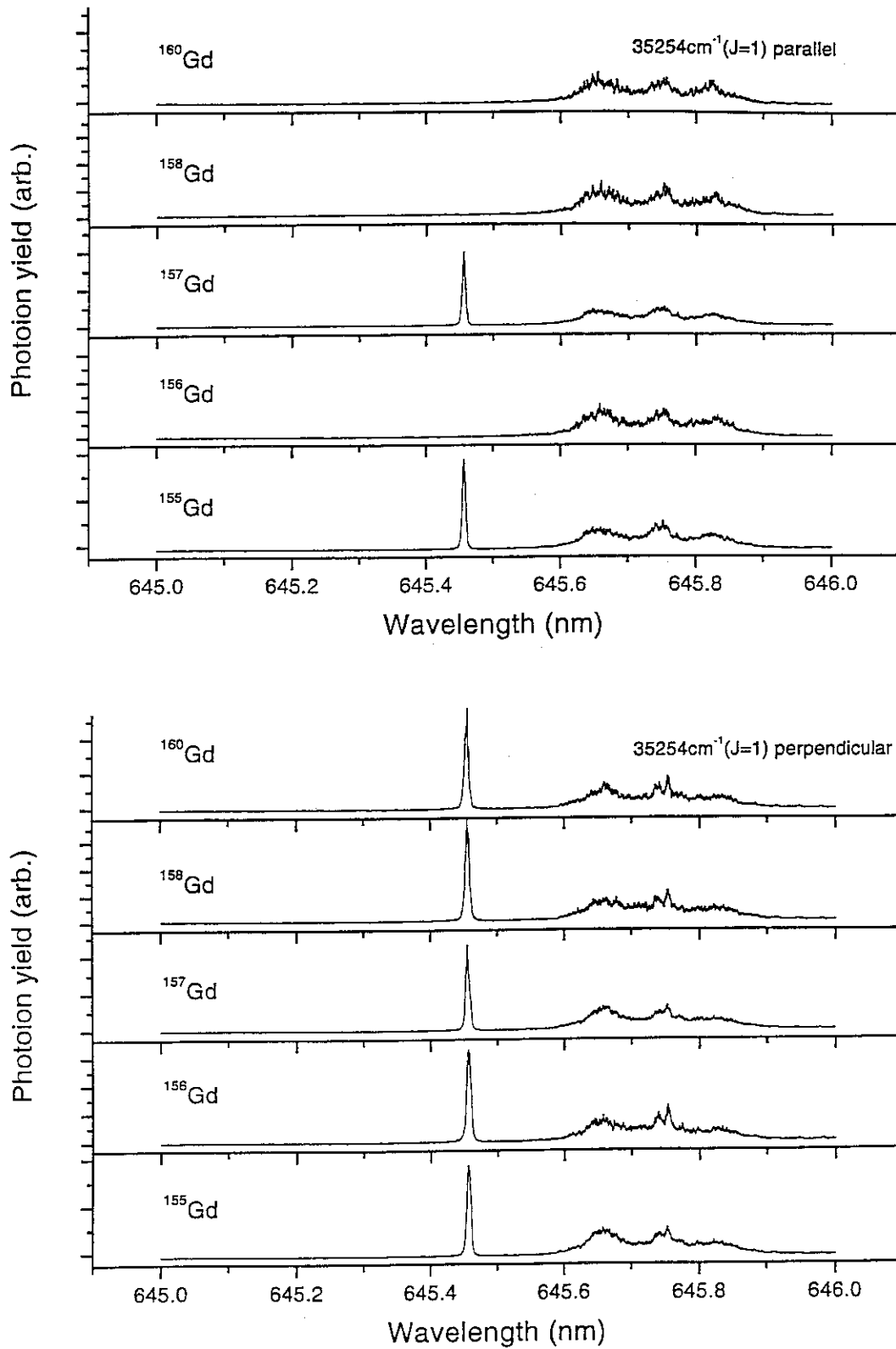


図3 偏光分光による電離スペクトルの一例

(a)  $\lambda_2 \parallel \lambda_3$  (b)  $\lambda_2 \perp \lambda_3$

J=0 の電離準位に向かう遷移は平行偏光の場合、偶同位体のピークが消えている。

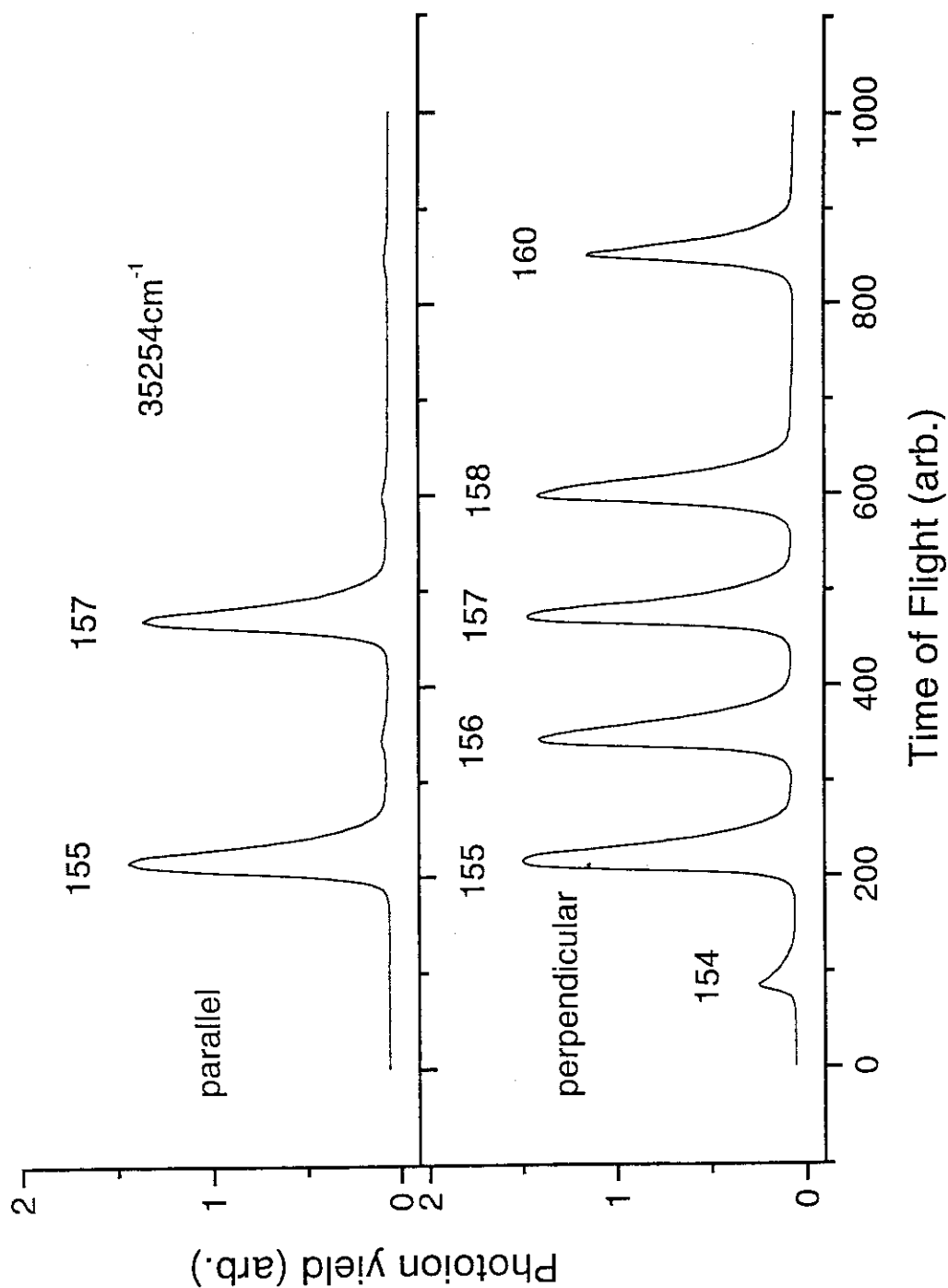


図4 偏光分光による質量スペクトルの一例

(a)  $\lambda_2 \parallel \lambda_3$  (b)  $\lambda_2 \perp \lambda_3$

光強度が強いためピークの高さは同位体比を表していない。平行偏光でも僅かに偶同位体の信号が現れているのは、照射光に含まれる非偏光成分や偏光方向の小ささによる効果や、自動電離状態を経由しない連続状態への直接電離の効果によるものと考えられる。

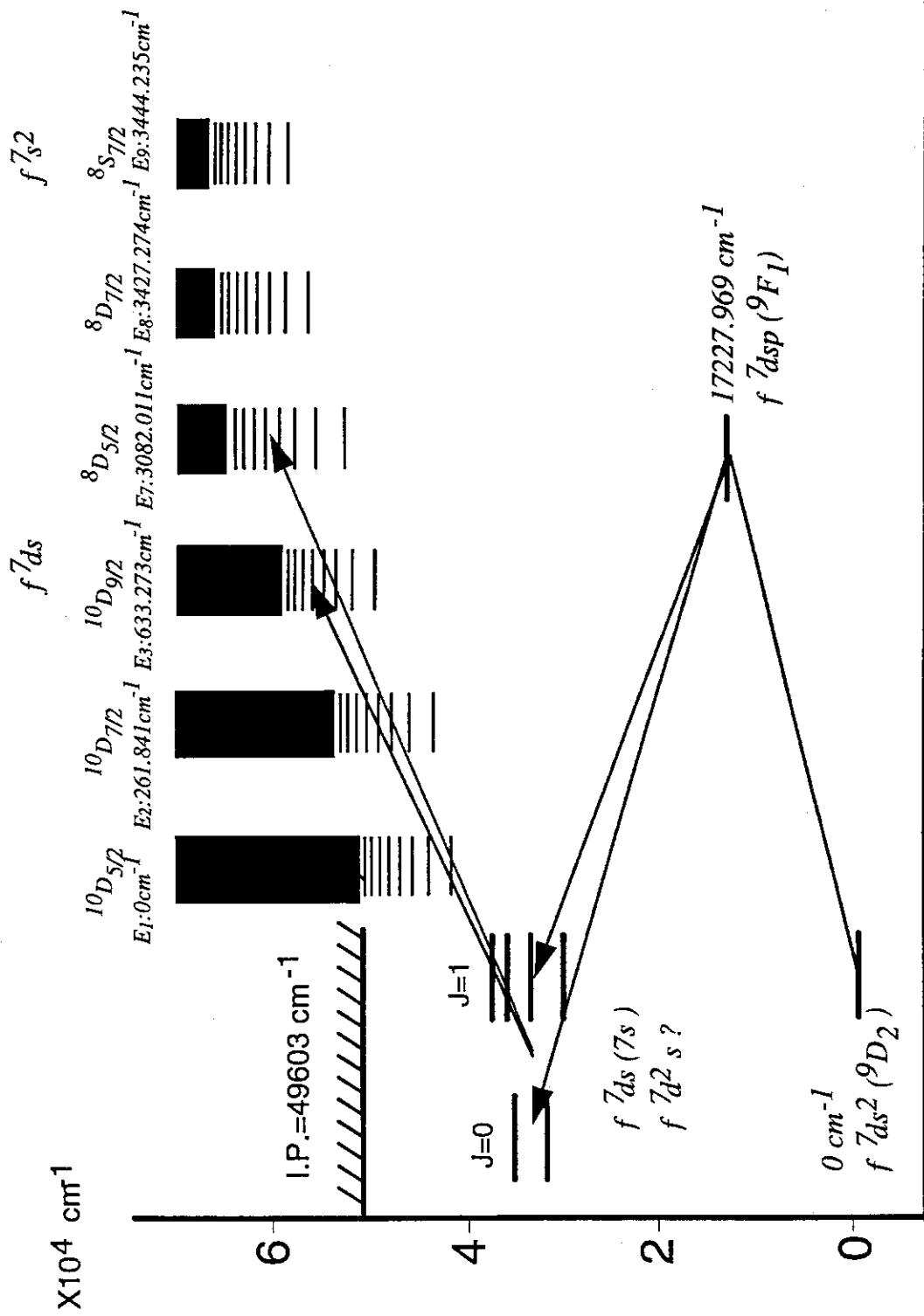
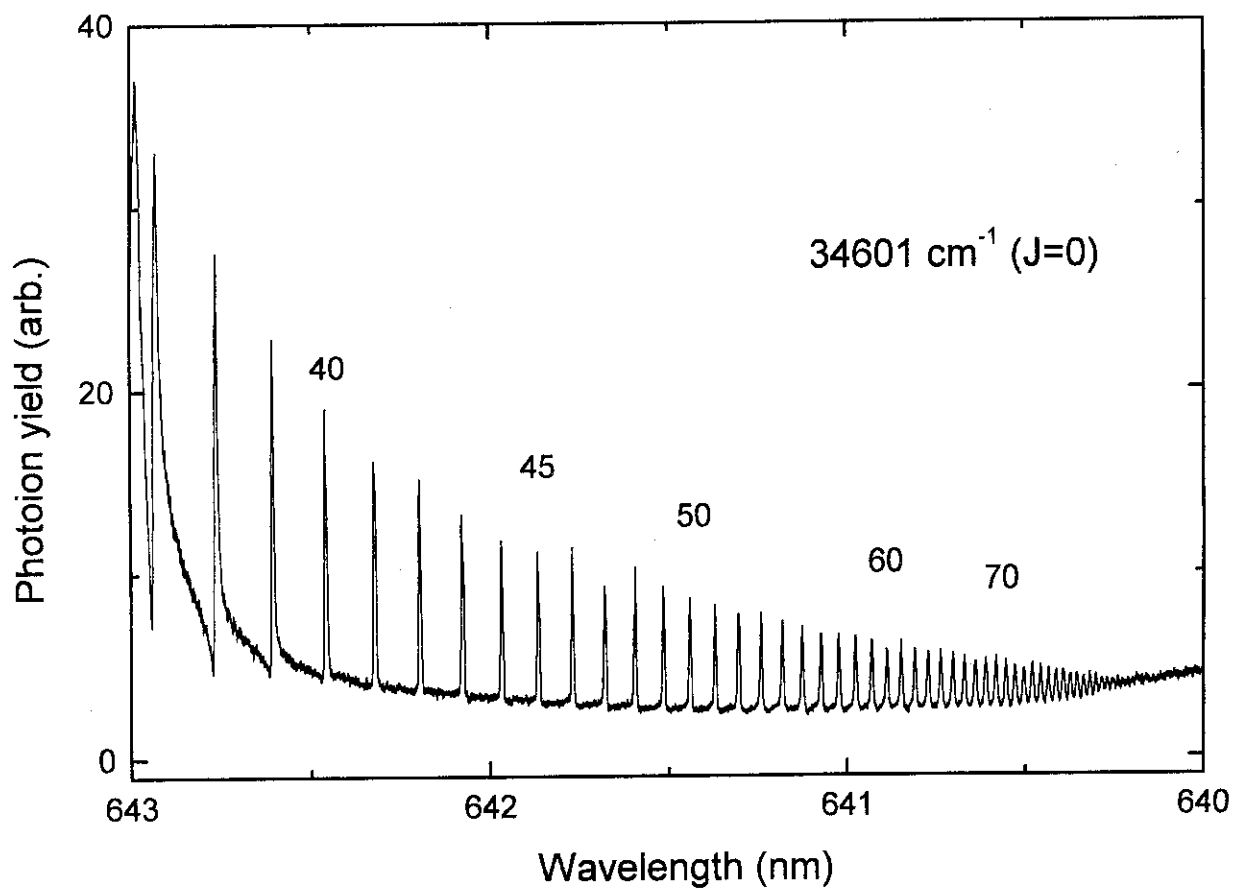
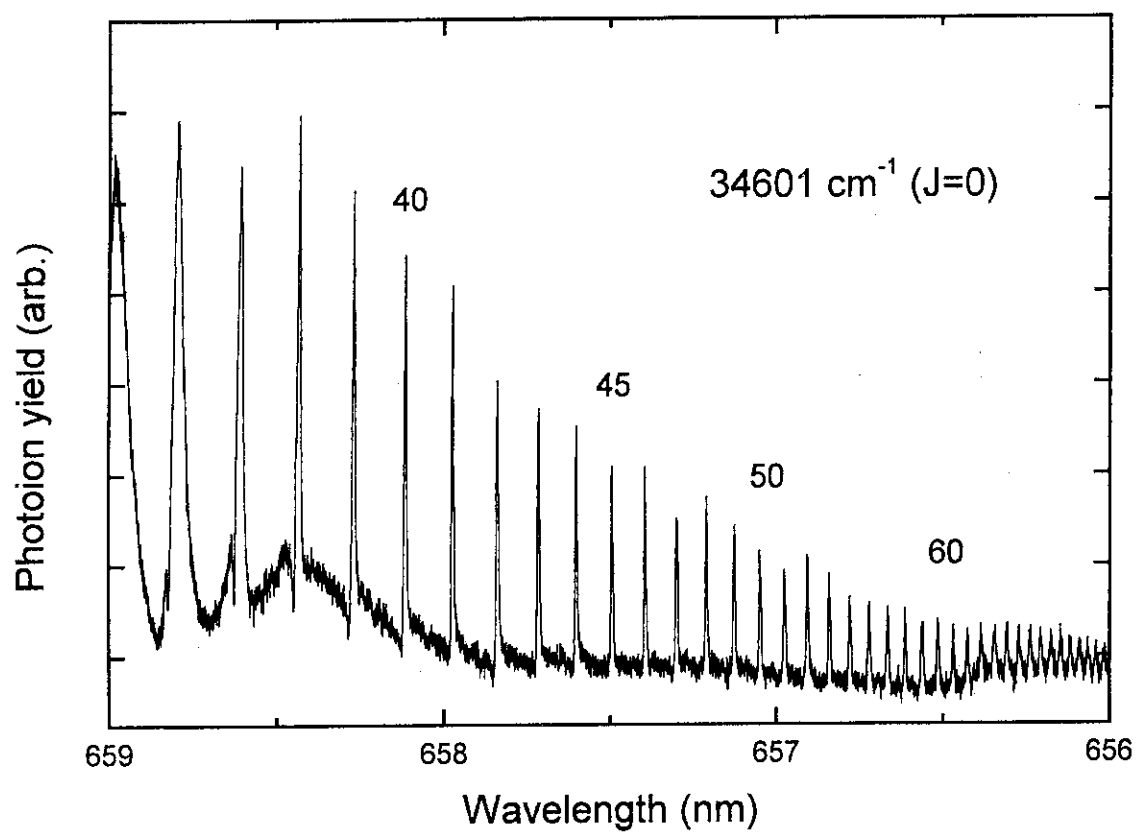


図5 関連するガドリニウムのエネルギー準位図  
第2励起準位の電子配置は不明のものが多い。





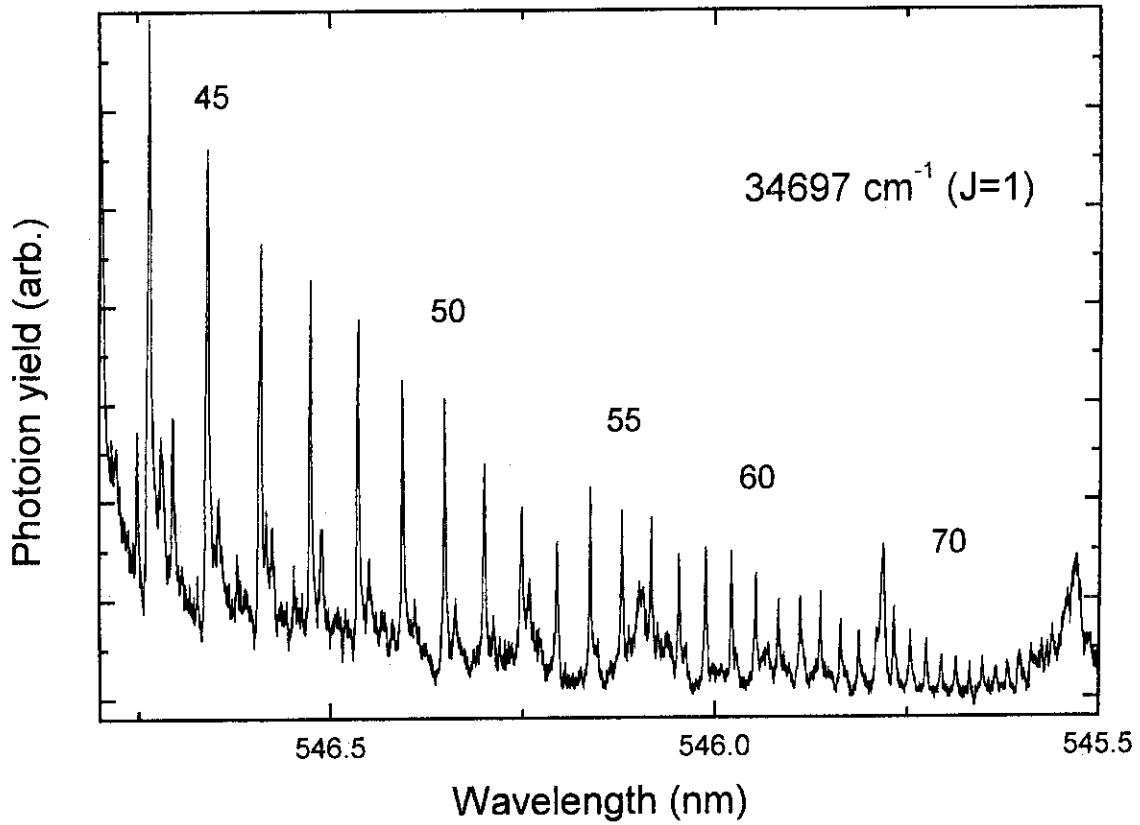
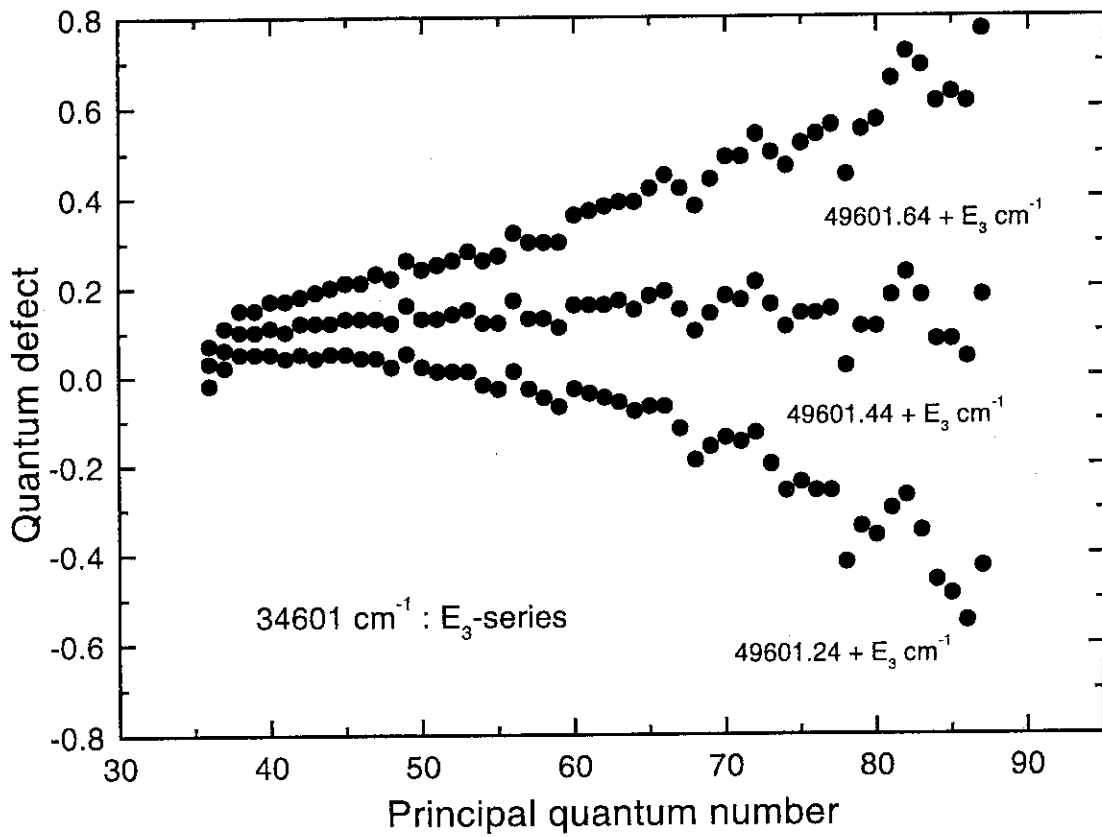
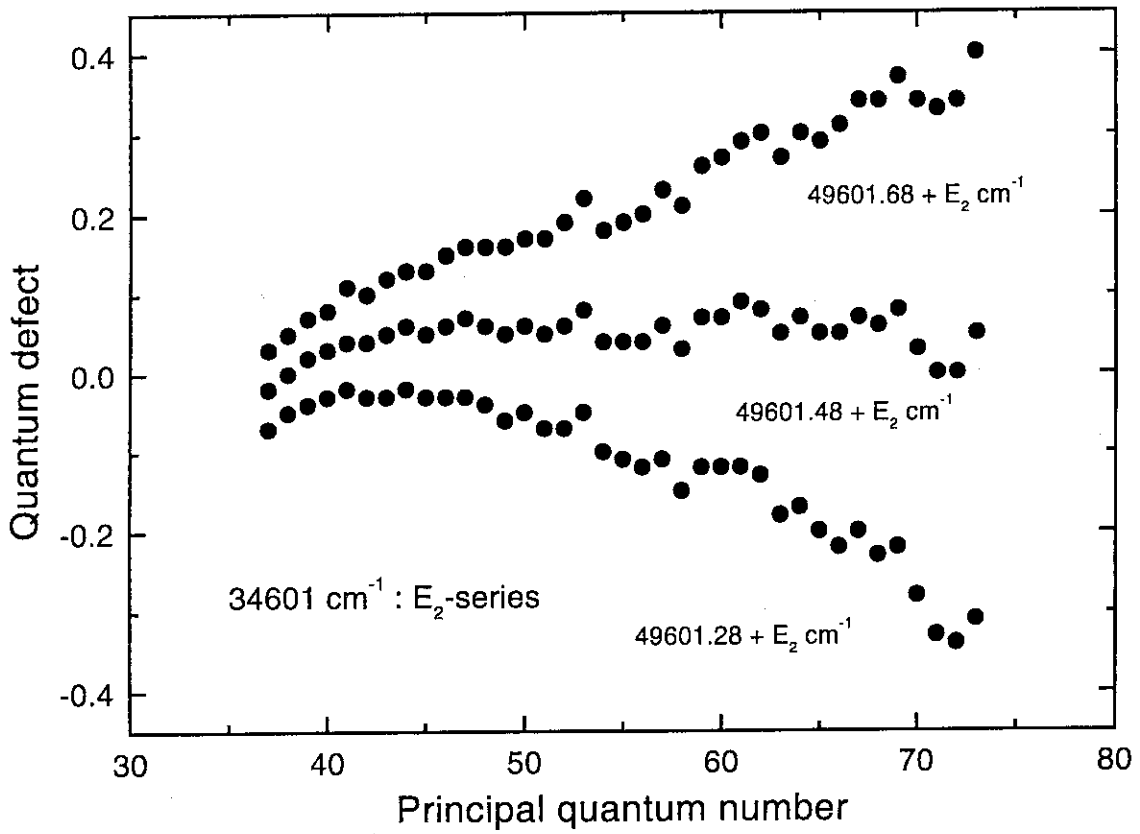


図6 観測したリドベルグ系列のスペクトル

(a)  $E_2$  に収束する系列 (b)  $E_3$  に収束する系列 (c)  $E_9$  に収束する系列

数値は系列準位の主量子数を表す。これらのスペクトルは質量分解された  $^{160}\text{Gd}$  から  $^{152}\text{Gd}$  までの信号を積算した天然ガドリニウム（Gd）のスペクトルである。



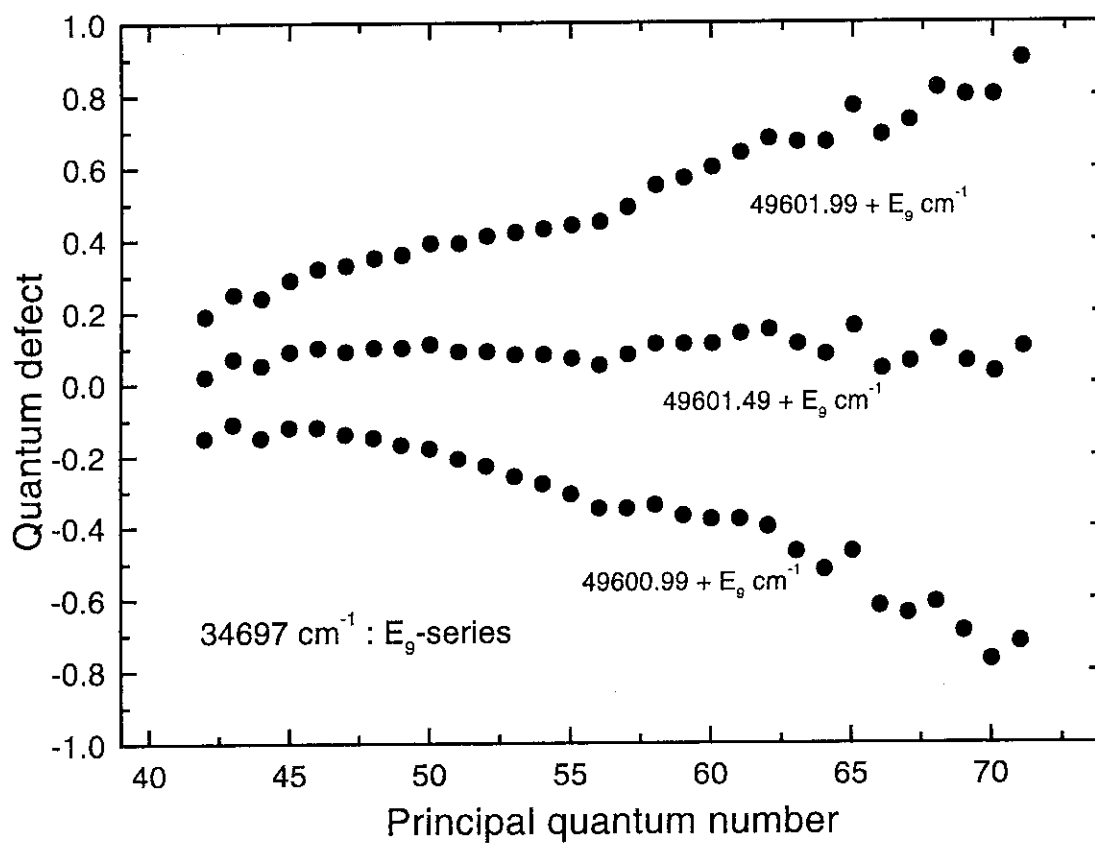


図7 量子欠損と主量子数の関係

(a)  $E_2$  に収束する系列 (b)  $E_3$  に収束する系列 (c)  $E_9$  に収束する系列  
 数値は量子欠損の計算に用いた系列極限を表す。

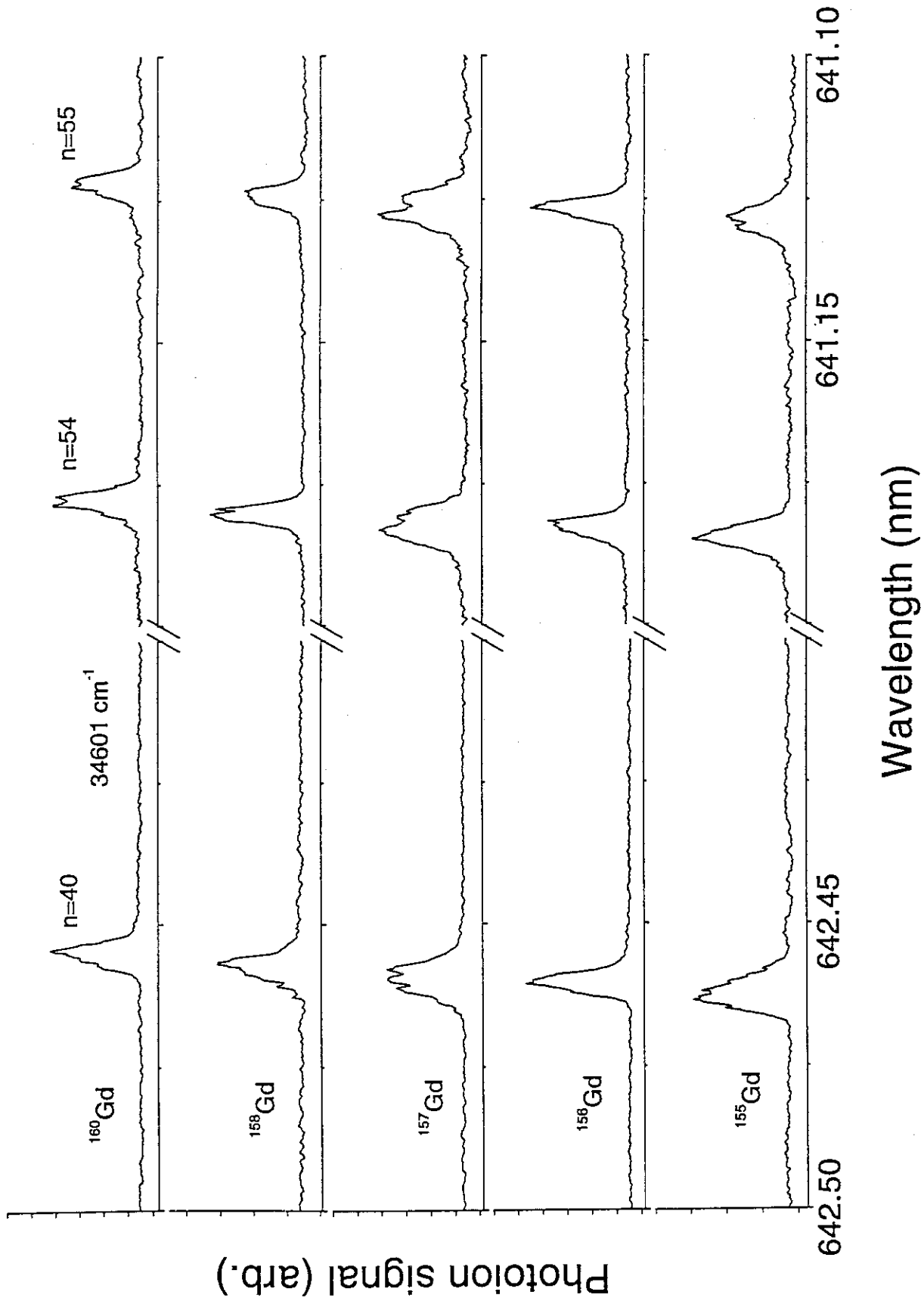


図8 質量分解したリドベルグ系列のスペクトル ( $E_3$  に収束する系列)  
 $n=40$  と  $n=55$  のスペクトルの横軸は同一スケールである。