

# ガラス容器中のアルカリ金属相転移と不純物

兵庫県立大<sup>A</sup>, Princeton University

石川潔<sup>A</sup>, B. Patton, Y. -Y. Jau, and W. Happer

Phase transition and intrinsic impurities in glass alkali-vapor cells

University of Hyogo<sup>A</sup>, Princeton University

K. Ishikawa<sup>A</sup>, B. Patton, Y. -Y. Jau, and W. Happer

We report NMR spectra of metallic  $^{133}\text{Cs}$  in glass cells. The cells were cycled in temperature and the solid-liquid phase transition was studied. NMR lines in these phases are resolvable at 9.4 T because of difference in Knight shift of metal nuclei. Moreover, two other NMR peaks were observed at temperatures below the melting point. We attribute these extraneous signals to two distinct chemical impurities. One of the peaks was confirmed by intentional oxidization.

アルカリ金属原子は、原子分光で使うために、ガラス容器に封入されることが多い。GPS 原子時計や原子磁束計、核スピン偏極希ガスレーザーでは、電子や核のスピン偏極などを利用する。精密計測のためには、それら量子状態の壁における緩和を抑えることが重要である。特に、携帯機器に搭載する目的で開発中の原子時計は、小型のガラス容器に封入されるので、アルカリ金属やガラス表面の性質が計測精度に及ぼす影響をできる限り小さくしたい。また、アルカリ金属を少しだけ酸化させると、偏極 He ガスのスピン緩和時間が長くなることが報告されている。しかし、壁におけるスピン緩和機構と、その経年変化は、いまだに明らかになっていない。本研究は、化学反応性の高いアルカリ金属のガラス容器

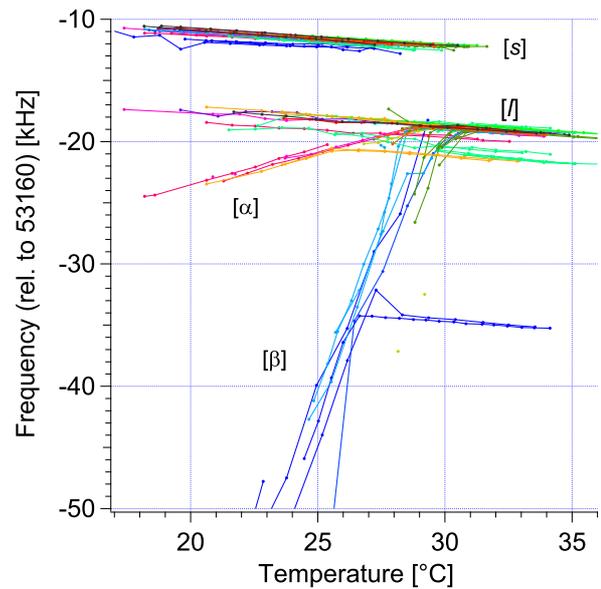


Figure 1: Resonance frequencies of  $^{133}\text{Cs}$  nuclei measured by temperature cycles for many glass cells. In addition to [s] solid and [l] liquid peaks, extraneous  $\alpha$  and  $\beta$  peaks were observed. Knight shifts of these additional peaks depend strongly on temperature. Supercooled liquid was also observed below melting point of pure Cs metal ( $28.52^\circ\text{C}$ ).

alkali-metal, glass cell, phase transition, Knight shift

いしかわ きよし、ぱとん ぶらいあん、じゃう やんゆう、はーばー ういりあむ

内における状態を明らかにし、スピン緩和機構を調べることを目的とする。

実験では、磁場 9.4 T におけるガラス面上の  $^{133}\text{Cs}$  金属の NMR 信号 (53 MHz) を計測し、金属の相転移を観測した。表皮効果のため高周波磁場が金属に浸透する厚さは、室温で  $30\ \mu\text{m}$  であり、ガラス表面の金属を観測するのに都合がよい。金属内の NMR 共鳴周波数は、伝導電子の影響でシフトする (Knight shift)。高磁場では固体と液体の共鳴線は分解でき、実際に光学実験で使用する容器内のアルカリ金属の状態を調べるのに、NMR 計測が適している。

図 1 は、多くのガラス容器で観測した Cs NMR 共鳴周波数の温度依存性である。固体 [s] と液体 [l] の共鳴以外に、2 種類の共鳴線  $[\alpha, \beta]$  を観測できる。これら共鳴周波数の温度依存性は大きく、純粋な金属の理論では説明できない。凝固点効果が見られるので不純物が混入していると仮定し、図 2 のような相図を使うと実験結果を説明できる。不純物が金属から電子を奪うので、Knight shift が小さくなる。温度が下がり純粋な固体が析出し、不純物濃度が高くなるほど、共鳴が低周波側に移動する。これを証明するため、容器に酸素を導入し、アルカリ金属を酸化した。酸素ガス圧を  $10^{-5}$  Torr 程度にし、均一な亜酸化物 (suboxide) が得られるようにする

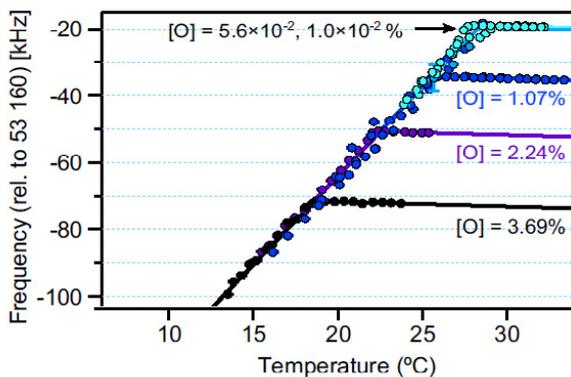


Figure 3: Resonance Frequencies of Cs suboxide. The numbers are the contamination ratios of oxygen.

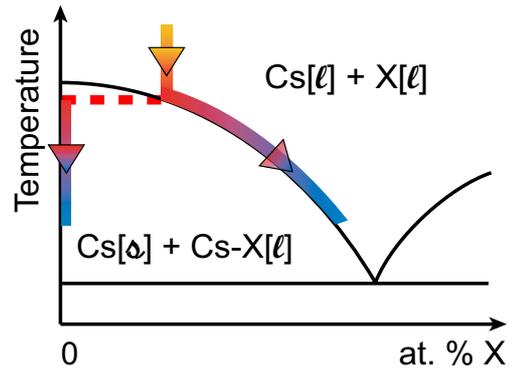


Figure 2: Phase diagram and Knight shift. As contaminated liquid is cooled down, a part of liquid is solidified and the ratio of impurities in liquid increases along the equilibrium curve. Since impurities take electrons out of liquid metal, Knight shift decreases and approaches to the frequency of compounds.

すると、 $\beta$  共鳴線と一致する信号が得られた。 $\beta$  共鳴線は、蒸留により除去可能なことも確認した。一方、 $\alpha$  共鳴線は、容器を清浄にするほど現れるようである。特定できていないが、アルカリ金属がガラスと反応し、ガラスの成分あるいは Si 自身が溶け出している可能性が高い。これが本当であれば、ガラス容器が容器の体をなしている間、アルカリ金属と反応を続け、精密分光実験の結果に影響を与え続けることになり、非常に深刻な問題である。