

レーザー誘起ブレイクダウン分光分析装置の条件の最適化

中村信行研究室

岩田 昌幸

1.背景・目的

恒星が寿命を迎えたとき、太陽の質量の10-20倍である星は一度赤色巨星を経て超新星爆発を起こす。その後、直径10km程度の中心核が残り、とても強い重力を持つ状態になる。そのため、原子核に電子が吸収されて星の大半が中性子で構成される中性子星となる。この中性子星が二つ近くにあるとお互いの強い重力に引き付けられ、中性子星合体と呼ばれる現象を起こす[1]。この中性子星合体こそが重元素の起源という説があった[2,3]。長らく中性子星合体の電磁波観測が行えなかったが、2017年8月に初めて電磁波観測が行われた。この観測結果と輻射輸送計算によるシミュレーション結果を比較したところ、重元素の起源は中性子星合体である説が有力視されるようになった[4]。しかし、輻射輸送計算に用いている原子データ、特に遷移確率のデータが限られているのが現状であるため、実験的に遷移確率を求める手段としてレーザー誘起ブレイクダウン分光分析装置(Laser Induced Breakdown Spectroscopy:LIBS)を立ち上げた。このLIBSは標的試料内に導入するガス、圧力や標的試料の純度によって観測結果が変化する。そのため、遷移確率を求めるにあたって最適な条件を調べた。

2.装置

2.1 LIBS

LIBSの概略図を図2.1に示す。

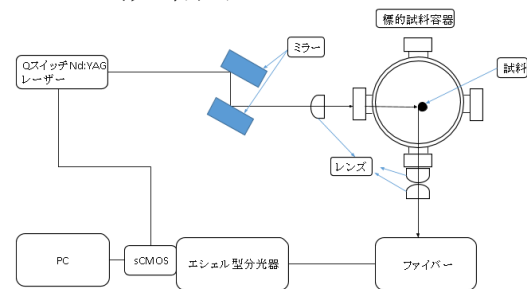


図 2.1 LIBS の概略図

Nd:YAGレーザーから照射されたレーザーは集束光学系(レンズなど)で集光され、標的試料容器内部に設置されている試料にあたる。この時、プラズマが発生し、光を放つ。この光を、レーザーを照射した窓と異なる窓から取り出し、レンズを通して集光し、ファイバーを通して分光器に入射させ、その後検出器に入射するようになっている。この実験装置は生成したプラズマから得られる光を測定することで、発光線の強度から遷移確率を求めることができる。このためには、プラズマ内で局所熱平衡が成り立っていると仮定する必要がある。この時、上準位から下準位へ遷移するときの発光線の強度を I 、プラズマの励起温度を T とすると、次の式が成り立つ。

$$\ln\left(\frac{I \times \lambda}{g \times A}\right) = -\frac{1}{kT}E + \ln\left(\frac{hcN}{4\pi Z}\right)$$

h はプランク定数、 c は真空での光速、 g は統計重率、 A は遷移確率、 λ は波長、 k はボルツマン定数、 E は上準位のエネルギー、 N と Z はそれぞれ原子またはイオンの数密度と分配関数である。

この式において、 h と c は定数であり、

数密度と分配関数 N と Z は同じ元素において同じ価数を観測している場合、同じ値をとるため定数とみなすことができるため、右辺の $\ln\left(\frac{hc N}{4\pi Z}\right)$ は定数とみなすことができる。つまり、熱平衡が成り立つ場合に左辺の量は温度 T に対して線形の関係となっている。したがって、波長 λ と上準位のエネルギー E が分かっているならば LIBS で求めた発光強度 I から遷移確率 A が求められるようになっている。

3. 実験方法

3.1 ガスの種類、圧力

最初に行った実験は観測データの封入ガスの種類及び圧力に対する依存性の測定を行い、測定に適した条件を調べる実験である。そのため、対象試料は中性および1価のスペクトルが既知であるものが好ましいため、今回は Al を実験試料として行った。初めに Al を試料容器内に設置し、真空にした後にガスを導入した。この時、ガスは設定圧力になるように導入量を調節している。この状態で観測時間を $10\mu\text{s}$ 、遅延時間を $1\mu\text{s}$ 、照射回数を 10 回に設定し観測を行った。圧力は 10、100、1000、10000Pa と 100-1000Pa の間は 100Pa ずつ増加させて観測を行った。今回の実験においては導入するガスは He と Ar の 2 種類で観測を行った。

3.2 試料純度

次に行った実験は観測データの試料純度依存性を測定し、測定に適した純度を調べる実験である。今回用いた試料は Er および Er-Al 合金である。初めに測定対象の試料を試料容器内に設置し、真空にした後に

ガスを導入した。この時、ガスの種類及び圧力は 3.1 の実験結果をもとにして決定した。この状態で観測時間を $10\mu\text{s}$ 、遅延時間を $1\mu\text{s}$ 、照射回数を 10 回に設定し観測を行った。今回用いた試料は Er(99%)試料、Al-Er(10%)合金、Al-Er(5%)合金の 3 種類を用いて観測を行った。

4. 実験結果と考察

4.1 ガスの種類、圧力

一つ目の実験において観測された発光線の波長と価数を観測結果まとめた表を表 4.1 に示す。

表 4.1 観測された発光線

波長/nm	価数
396.15	中性
396.85	不明
393.56	中性
394.40	中性

封入ガスを He にしたときは表 4.1 に表記した 4 本の発光線が観測できたが、封入ガスを Ar にしたときは 396.15nm と 393.56nm の波長の発光線が他の回数でも観測できた。396.85nm の発光線は共通して観測できたが、NIST データベースにはそのような波長をもつ Al の発光線が登録されていない。Ar には 396.83nm の発光線が登録されているが、He の時にも発光することから Ar の発光ではないと考えられる。そのため、今回の実験では 396.85nm の発光線は考慮しないことにした。

封入ガスを He にした時、発光線の半値全幅と圧力の関係をまとめたグラフを図 4.1 に示す。

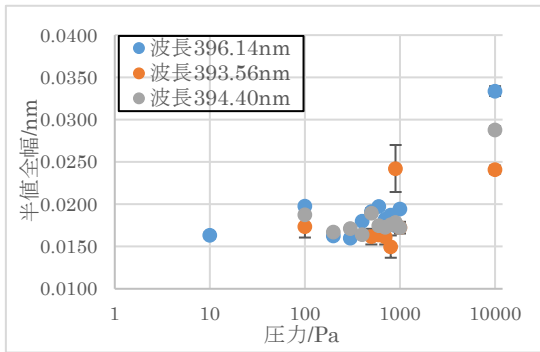


図 4.1 封入ガス He の時の圧力と半値全幅
半値全幅が最小の値をとる圧力は 200Pa および 300Pa であり、400Pa を超えると各スペクトルに対して半値全幅が増加傾向にあることが分かった。また、発光強度は圧力が高ければ高いほど強くなる傾向にあることが分かった。そのため、封入ガスを He にしたときは圧力を 300Pa にした時が適していることが分かったが、波長 393.56nm の発光線が 200Pa-400Pa 区間で観測できていないため、封入ガスを He にすることは不適切であると考えられる。

封入ガスを Ar にした時、発光線の半値全幅と圧力との関係をまとめたグラフを図 4.2 に示す。

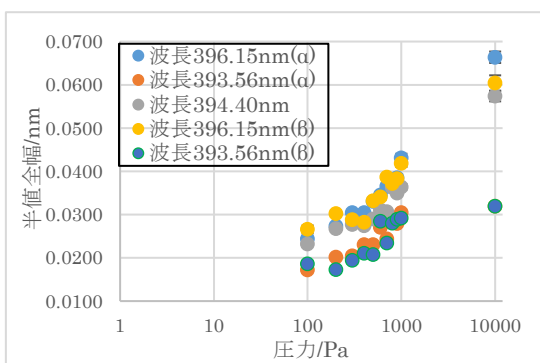


図 4.2 封入ガス Ar の時の圧力と半値全幅
圧力を 10Pa にしたときは発光線を観測することができなかった。また、発光線の半値全幅が最小の値をとる圧力は 100Pa および 200Pa であり、300Pa 以降の圧力では半

値全幅が基本的に増加傾向になることが分かった。また、He 同様に発光強度は圧力が高ければ高いほど強くなる傾向にあることが分かった。そのため、封入ガスを Ar にしたときは圧力を 200Pa にした時が適していることが分かった。

4.2 試料純度

今回の実験において、実験を行った 3 種類の純度で共通して観測できた発光線は計 10 本あり、観測して解析した波長をまとめた表を表 4.2 に示す。

表 4.2 共通して観測された Er の発光線

波長/nm	価数
373.863	1 価
390.631	1 価
389.623	1 価
388.061	1 価
383.048	1 価
378.684	1 価
369.265	1 価
361.785	1 価
361.656	1 価
359.950	1 価

この表 4.2 において、373.863nm、378.684nm、383.048nm の 3 つの発光線に注目して発光強度と各試料純度に関するグラフを図 4.3 に示す。

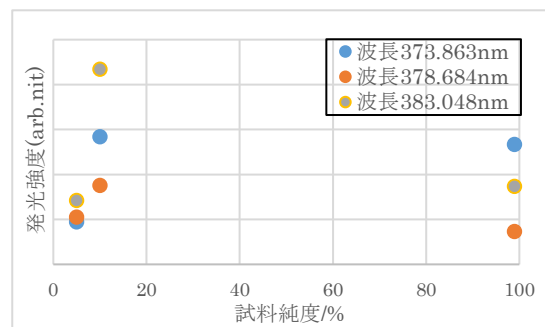


図 4.3 試料純度と発光強度のグラフ

試料純度が低い場合、純度の増加に伴って強度が増加する。そのため、同じ遷移つまり同じ発光線については発光強度と純度は比例関係になるが、純度が高くなるとプラズマから発生した光がプラズマで吸収される自己吸収が発生するため、試料純度が高くなればなるほど比例関係が崩れる。今回の実験においては、99%の試料がレーザーにより損傷していたため、99%の試料において自己吸収が実際に起こっているか判断できるデータを得ることができなかった。そのため、自己吸収の評価については今後の課題である。

5.まとめと今後の展望

今回の測定では封入ガスを He と Ar にした時の圧力と各スペクトルの半値全幅の関係と試料純度と発光強度の関係を調べた。観測結果から、LIBS の試料容器内圧力は He の場合では 300Pa が適切な圧力であることがわかったが、200-400Pa 区間で観測できない発光線があったため、He を封入ガスにすることが不適切であることが分かった。また、Ar の場合では 200Pa が適切な圧力であることが分かった。Er の試料純度を変化させたときの測定においては 5%、10%、99% の 3 種類の純度で測定を行ったが、99%の試料はレーザーにより損傷していたことと、含有純度が様々な試料を用意することができなかったことが原因となり、適切な純度を今回決めることができなかった。

今後の展望として、封入ガスを Ar および He でしか行っていないため、他のガスも封入して測定を行って、適切なガスを探す必要がある。また、試料純度が 5%、10%、99% の 3 種類の試料でしか測定を行って

ないため、この純度以外で測定を行う必要がある。

参考資料

[1]中性子星合体は金、プラチナ、レアアース等の生成工場|国立天文台

<https://www.nao.ac.jp/news/science/2014/20140701-neutronstar.html>

[2]Jennifer Barnes, Daniel Kasen, “Effect of a high opacity on the light curves of radioactively powered transients from compact object mergers” ApJ, 775:18(9pp)(2013)

[3]Masaomi Tanaka, et al., “Radiative transfer simulations of neutron star merger ejecta” ApJ, 775:113(16pp)(2013)

[4]田中雅臣,「中性子星合体のマルチメッセンジャー観測」,「パリティ」,34(1),pp50-51,(丸善出版,2019)