

遷移確率の測定を目的としたランタノイドイオンの レーザー誘起ブレイクダウン分光分析

中村信行研究室 直井祐樹

1. 序論

1.1 背景

中性子星合体が r プロセス元素の起源であるという説が有力となっている。 r プロセスとは中性子密度が 10^{20} - 10^{30} cm^{-3} 程度の環境で起こり、速く中性子を捕獲することで重元素を合成する過程である[1]。 r プロセスでは不安定な核種を経由するような元素合成が可能である。特にプラチナ、金、ウラン、ランタノイド元素などが r プロセスでよく合成されることが知られている。したがって、これらの元素が生成されるような天体現象が観測されれば、そこで r プロセスが起こっていると考えられる。

中性子星合体は r プロセスが起こるような、中性子過剰な現象だと考えられている。 r プロセスにより重元素合成が起こっていることを検証する有力な方法の一つは、中性子星合体における電磁波観測の結果と吸収係数を考慮したモデル計算を比較することである。これにより、中性子星合体によってどの元素がどれくらい合成されたのかを推定し、 r プロセス元素が生成されていることを確かめることができる。モデル計算には重元素吸収係数が必要となるが、Tanaka らは Se($Z=34$)、Ru($Z=44$)、Te($Z=52$)、Ba($Z=56$)、Nd($Z=60$)、Er($Z=68$)の吸収係数を用いたモデル計算を行った[2]。その理由は異なる開殻元素の吸収係数を考慮するためである。Ba は s 開殻、Se と Te は p 開殻、Ru は d 開殻、Nd と Er は f 開殻な元素である。またこれらの元素のイオン化状態は、合体から 1 日後以降で支配的に存在する中性原子から 2 価イオンまでが考慮されている。ランタ

ノイド元素を含む重元素の生成を考慮したモデル計算と中性子星合体の電磁波観測結果を比較すると、良い一致を示した[3]。このことから中性子星合体によってランタノイド元素が生成されていることが示され、中性子星合体が r プロセス元素の起源であるという説が有力となった。

1.2 レーザー誘起ブレイクダウン分光法

レーザー誘起ブレイクダウン分光法(Laser Induced Breakdown Spectroscopy : LIBS)は試料表面にレーザーを集光照射してプラズマを生成し、分光観測する手法である。まず試料にレーザーを集光照射し、吸収させる。このとき、集光されていることによってパワー密度が大きくなり、多光子吸収も起こる。この吸収過程によって表面付近では試料が気化し、原子の一部はイオン化される。さらに表面から電子が放出される。次に、放出された電子は逆制動放射と呼ばれる、光を吸収して加速することでエネルギーを得るような現象を起こす。エネルギーを得た電子は原子と衝突することで原子を励起したり、イオン化したりする。レーザー照射が終了すると、プラズマは加熱されることはないため、さらに膨張しながら温度が減少していく。このときプラズマ中で励起状態にあった原子やイオンは発光しながら基底状態へ遷移していく。

LIBS では試料周辺に雰囲気ガスが必要である。雰囲気ガスの種類と圧力を変化させると、プラズマの広がり方が変化することが知られている[4]。これがプラズマから放出される発光線の強度と線幅に影響を与える。よっ

て LIBS による実験では雰囲気ガスの種類と圧力を適切に選定することが重要である。

次に LIBS における遷移確率の導出方法について説明する。LIBS で遷移確率を測定する上で重要な条件は局所熱平衡状態の成立である。局所熱平衡状態が成立するとポピュレーションがボルツマン分布に従うため、発光強度 I と遷移確率 A は次のように表される[5]。

$$\ln\left(\frac{I \times \lambda}{g \times A}\right) = -\frac{1}{kT} E + \ln\left(\frac{hc N}{4\pi Z}\right) \quad (1.1)$$

λ は波長、 g は上準位の統計重率、 E は上準位のエネルギー、 h はプランク定数、 c は光速、 N は数密度、 Z は分配関数、 k はボルツマン定数、 T はプラズマ温度である。(1.1)式に従って、横軸を上準位のエネルギー E 、縦軸を(1.1)式の左辺をとったグラフをボルツマンプロットという。

ボルツマンプロットではまず遷移確率がすでに分かっている遷移について、観測された発光強度を利用してグラフ上にプロットする。次にグラフ上のプロットから上準位のエネルギーに対する一次関数を作成する。最後に、遷移確率が分かっていない遷移について、上準位のエネルギーが既知であれば、観測された発光強度を導出した一次関数に当てはめることで未知の遷移確率を導出することが可能である。

以上のようにボルツマンプロットを作成するためには、局所熱平衡状態における強度比を精度よく得ることが重要である。そのためには自己吸収のないプラズマを観測することが必要になる。LIBS では試料プラズマの光学的な厚さを変えるために試料純度を変化させ、自己吸収を抑えるという方法がある。遷移によって吸収のしやすさが異なるため、自己吸収が起こると強度比が変化してしまう。よって LIBS では自己吸収が起こらないような試

料純度での観測が重要である。

1.3 目的

中性子星合体の吸収係数を考慮したモデル計算では限られた元素の原子データのみで行われていた。計算をより精度の高いものにするために重元素、特にランタノイド系元素における束縛-束縛遷移の遷移確率等のデータが求められている。そのため我々はあらゆる重元素における幅広い遷移確率を実験的に導出することを目的としている。そこで我々はプラズマ分光法に分類される LIBS 装置を立ち上げ[6]、重元素の遷移確率の導出を目指すことにした。本研究ではランタノイド元素の一つであるエルビウムに注目し、LIBS 装置を用いて実験を行った。またアメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology : NIST) のデータベース[7]に記載されている原子データは古いものであるため、それらの検証も目的としている。

2 実験装置

本研究では LIBS 装置を用いて実験を行った。図 2.1 で本研究において使用した LIBS 装置の構成を説明する。本実験系では光源に Q スイッチ Nd:YAG レーザーを使用しており、集光して試料に照射している。試料は円柱状のものを使用しており、らせん状に動かすことで試料の常に新しいところにレーザーを照射することが可能である。そして分光器にエシエル型分光器、検出器には sCMOS を使用している。Q スイッチ Nd:YAG レーザーと sCMOS を同期することで、実験系を制御している。

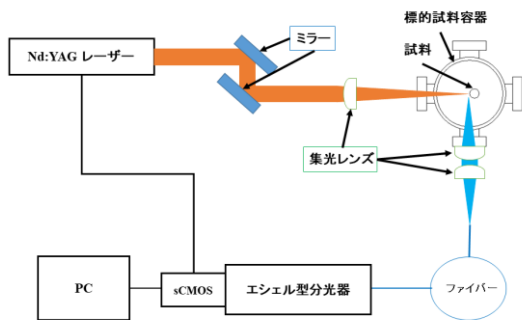


図 2.1 LIBS 装置概略図

3. 実験

ここではレーザーを照射してから観測を開始するまでの時間を遅延時間と呼んでいる。本研究では LIBS 装置を用いて以下の実験を行った。

- (1) 純度 99.9 wt% の Er 試料を用いた測定
- (2) 露光時間依存性測定
- (3) 遅延時間依存性測定

ここで、観測した発光線の波長域は(2)、(3)、はおよそ 350 から 400 nm、(1)は 350 から 400 nm と 400 から 450 nm に設定した。また試料は(1)はエルビウム 99.9 wt%、(2)と(3)はエルビウム 10 wt% の Al/Er 合金を用いた。それぞれの実験を行った目的を順に説明していく。

(1)は LIBS 装置を用いてエルビウムの発光線を観測すると、どのように見えるかを確認するためのものである。波長域は NIST のデータベース[7]より、中性原子から 2 価イオンまでのエルビウムがよく観測される範囲を選択した。また雰囲気ガスについてはアルゴンを 200 Pa 程度にして実験を行った。理由はアルゴンを 200 Pa に雰囲気ガスを設定すると、発光強度が強く、線幅が小さい試料スペクトルが得られたからである[8]。(2)と(3)も雰囲気ガスの条件は同様に設定した。また遅延

時間は 1 μ s、観測時間を 10 μ s、溜め込み回数を 10 回とした。

(2)は適切な露光時間を決定するためのものである。露光時間が長いときは弱い遷移も見えるが、局所熱平衡状態を保てなくなってしまう。そのため適切な露光時間を決定する必要がある。そこで先行研究参考に遅延時間は 1 μ s、露光時間をまずは 1 μ s とした。次に露光時間を 1 μ s と 2 μ s とし、溜め込み回数を操作することで観測時間の合計を合わせた。

(3)では局所熱平衡状態がどの程度保たれているかを調べるためのものである。遅延時間を 1 から 10 μ s 間で 1 μ s ずつ変化させ、観測時間を 2 μ s として観測した。

4. 実験結果

4.2 純度 99.9wt% の Er 試料を用いた測定

観測された Er の発光線と、NIST のデータベース比較したものを図 4.1 に示した。

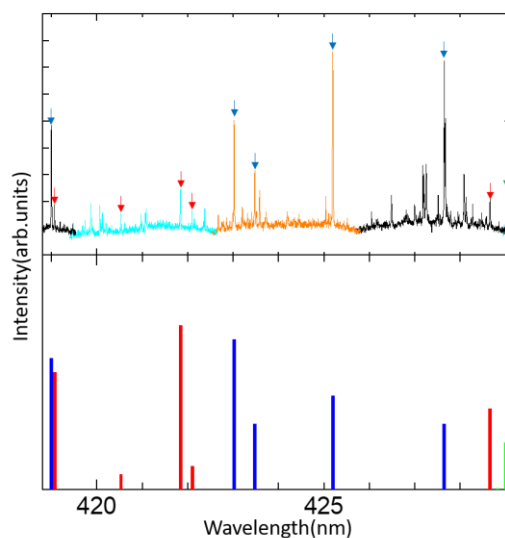


図 4.1 Er 純度 99.9%試料と NIST のデータベース[7]の比較

観測されたスペクトルの強度に合わせるために、NIST のデータベースから参照した発光

強度は価数ごとに補正をかけた。中性原子は 1/8、1 価イオンは 1、2 価は 1/400 だけ掛けられている。ここからエルビウムの 1 価イオンが最も強く観測される結果が示された。これにより ErII に焦点を当てて実験を進めることにした。

4.3 露光時間依存性

ボルツマンプロットで遷移確率を導出するためには、既知の遷移確率を必要とする。そこで NIST のデータ ベースより、50 nm の範囲で ErII における既知の遷移確率の数が多い 350 から 400 nm を観測する波長域とした。また局所熱平衡状態により近いプラズマを観測するために観測時間を減少させ、溜め込み回数を増加させた。さらに自己吸収が無視できるプラズマを生成するために Er 純度が 10 wt% の Al/Er 試料を用いて実験した。得られたスペクトルの発光強度を用いてボルツマンプロットを作成すると図 4.2 のようになった。

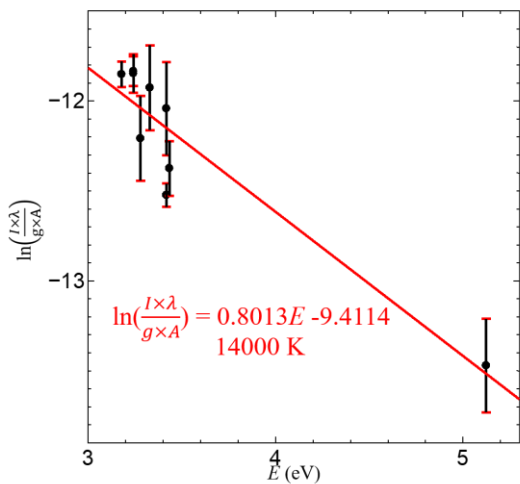


図 4.2 遅延時間 1 μ s、観測時間 1 μ s、溜め込み数 100 回における ErII のボルツマンプロット

観測できた ErII において遷移確率が既知の発光線の本数が 9 本程度であった。次に観測

できる ErII の発光線の本数を増やすために観測時間を 2 μ s、溜め込み回数 200 回に増加させた。この実験から得られたボルツマンプロットを図 4.3 に示した。

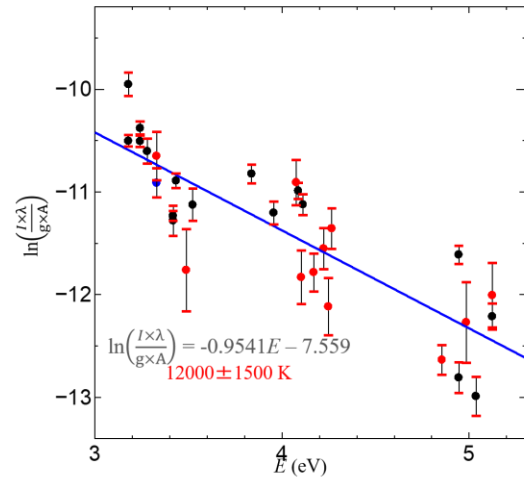


図 4.3 遅延時間 1 μ s、観測時間 2 μ s、溜め込み数 200 回における ErII のボルツマンプロット

図 4.3 のように、グラフ上にプロットできる発光線の本数は 30 本程度に増加した。次に観測時間は 1 μ s、溜め込み回数を 400 回にして観測した。観測時間の合計は図 4.3 で示したものと等しい。この実験から得られたボルツマンプロットを図 4.4 に示した。

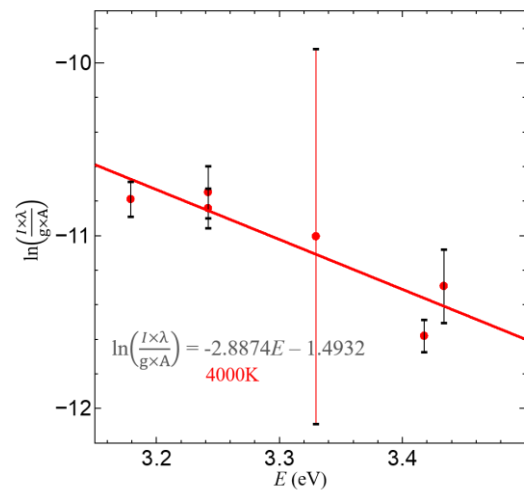


図 4.4 遅延時間 1 μ s、観測時間 1 μ s、溜め込み数 400 回における ErII のボルツマンプロット

図 4.4 より、観測できた ErII の発光線の本数は観測時間 1 μs 、溜め込み回数 100 回のもの比べて増加しなかった。その理由として、観測した波長域において遅延時間 1 μs 、観測時間 1 μs の条件下では 10 本程度の遷移だけが起きているからだと考える。

4.4 遅延時間依存性

遅延時間を 1 μs から 10 μs まで 1 μs ずつ変化させて観測した。このとき観測時間は 2 μs に固定している。

観測されたプラズマの温度は(1.1)より、ボルツマンプロットの傾きから求められる。また図 4.5 の不確かさはボルツマンプロットの傾きを最小二乗法で導出した時の不確かさから算出した。プラズマ温度を導出するために使用したボルツマンプロットは、NIST のデータベースに遷移確率が報告されている 5 つの発光線のみから作成した。ただし、使用している遷移確率の値は図 4.2、図 4.3、図 4.4 と同様に NIST のデータベースよりも不確かさが小さい、J.E.Lawler *et al.* の文献[9]から参照している。

図 4.5 より 10 μs 間でプラズマ温度が 1500 K 程度低下していることがわかる。また図 4.3 の温度と、図 4.5 の遅延時間が 1 μs のところを比較すると、実験条件が等しいが、プラズマ温度が約 2 倍異なる。プラズマ温度はボルツマンプロットを直線でフィッティングしたときの傾きで決定される。これは図 4.5 のプラズマ温度を決定するためのボルツマンプロットにおける横軸の範囲と図 4.5 の横軸の範囲が異なることが原因だと考えられる。図 4.3 の測定のほうが横軸の範囲が広く、データ点多いため、そちらの値が真の値に近いと考える。しかし、図 4.5 の温度変化も相対的には正しいと考える。図 4.5 より遅延時間が 1 μs と 3 μs の時のプラズマ温度が 5200 K、と

4200 K だったことから、露光時間中の温度変化は最大で 1000 K 程度と考えられる。

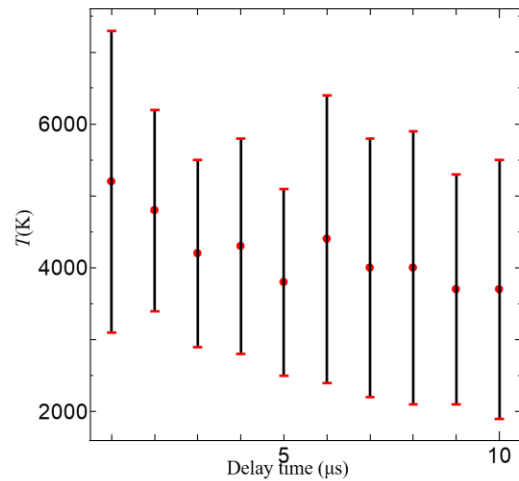


図 4.5 プラズマ温度の遅延時間依存性

4.5 遷移確率の導出

次に ErII において上準位のエネルギーは分かっているが、遷移確率が分かっている遷移が観測できたため、遷移確率の導出を試みた。該当するのは NIST のデータベースより波長 393.863 nm の遷移で、既知の情報を表 4.1 にまとめた[7]。表 4.1 と、横軸を広く取り、プロット数の最も多い、遅延時間 1 μs 、露光時間 2 μs 、溜め込み回数 200 回で ErII を観測した図 4.3 のボルツマンプロットを用いて波長 393.863 nm の遷移確率を導出する。図 4.3 のボルツマンプロットから最小二乗法で近似した上準位のエネルギーに対する 1 次関数は次のようになった。

$$\ln\left(\frac{I \times \lambda}{g \times A}\right) = -0.9541 E - 7.559 \quad (4.1)$$

ここで、エネルギーの単位は eV を使用している。統計重率 g が全角運動量 J を用いて $g=2J+1$ と表されることに注意して、式(4.1)に LIBS で測定した発光強度 I 、波長 λ 、表 4.1 で示されている上準位のエネルギーと上準位の全角運動量を利用して遷移確率 A について解くと、

遷移確率は $1.9 \times 10^7/s$ という値になった。この遷移の上準位について、NIST のデータベースでは、奇対称性を持ち $J=11/2$ の準位ということだけが特定されており、電子配置は明らかになっていない。そこで GRASP コードによる計算結果との比較を表 4.2 に示す。表 4.2 において、番号は ErII で波動関数が奇関数かつ、全角運動量が $11/2$ を満たすエネルギー準位を小さいほうから数え上げて何番目に来るかを示している。そして 12、13、14 番目のエネルギー準位は、エネルギーの大きさから波長 393.863 nm の遷移の上準位の候補として考えた。この表 4.2 より、GRASP 計算において 13 番目の $4f^{12}6p$ が波長 393.863 nm の遷移における上準位の電子配置に相当することが推定される。その理由として、番号 12 と 14 の遷移の遷移確率が 10^3 程度と、実験結果と比較して小さいからである。よって 12、14 番目の準位から基底状態に落ちる遷移が波長 393.863 nm の遷移に該当するとは考えにくい。しかしながら、この計算は下の準位が基底状態であると仮定したものであるため、下の準位が励起状態である可能性も含めてより詳細に検討する必要がある。

5. 結論

ErII の観測を行い、波長 393.863 nm の遷移の遷移確率を導出した。その値が $1.9 \times 10^7/s$ となった。この遷移の上準位の電子配置は NIST のデータベースでは明らかになっていないため、GRASP 計算との比較を行った。その結果、波長 393.863 nm の遷移の上準位の電子配置は $4f^{12}6p$ であると推定した。

表 4.1 波長 393.863 nm の遷移データ[7]

波長	下準位のエネルギー －上準位のエネルギー	下準位 －上準位
393.863 nm	0.000(cm^{-1}) － 25382.379(cm^{-1})	$4f^{12}(^3H_6)6s_{1/2} 13/2$ － ? o 11/2

表 4.2 電子配置の検証

NIST[7]			Present Calculation(GRASP)			
番号	電子配置	E (cm^{-1})	番号	電子配置	E (cm^{-1})	A (/s)
12	?	24688	12	$4f^{11}5d6s$	25376	3.0×10^3
13	?	25382	13	$4f^{12}6p$	25395	1.0×10^8
14	$4f^{12}6p_{1/2}$	25592	14	$4f^{11}5d^2$	26459	5.1×10^3

参考文献

- [1] 野本憲一 「元素はいかにつくられたかー超新星爆発と宇宙の化学進化」 (岩波書店, 2007)
- [2] M. Tanaka *et al.*, ApJ, 852:109 (12pp) (2018)
- [3] M. Tanaka *et al.*, PASJ, 69(6), 102(1-7) (2017)
- [4] 赤岡克昭 JAEA-Research 2015-012 (2015)
- [5] Sony George, *et al.*, Appl Phys A (2010) 98: 901-908
- [6] 横田大地 修士論文 電気通信大学
- [7] NIST Atomic Spectra Database [online]
<<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>>
- [8] 岩田昌幸 卒業論文 電気通信大学
- [9] J. E. Lawler *et al.*, ApJSS, 178:71Y88,(2008)