

レーザー誘起ブレイクダウン分光による遷移確率の

測定及び評価

中村信行研究室

岩田 昌幸

1.背景・目的

周期表に記載されていて自然界にある原子で起源がわかっていないものは数多い。

宇宙の始まりであるビッグバンによって原子番号 1, 2, 3 番の水素, ヘリウム, リチウムが生成されたがそこから原子番号 26 番の鉄までは核融合によって生成することが出来る。しかし, 一番安定状態なのが鉄であるため, 27 番以降, 特にとっても大きい原子番号であるランタノイド系元素やアクチノイド系元素などの重元素を生成することが出来ない。その重元素の起源として有力視されている天体现象が中性子星合体である。

中性子星は強い重力を持つため, 近くにある場合重力波を放出しながらお互いに引き寄せあう。その結果, 中性子星同士が合体する。この時, β 崩壊よりも中性子の捕獲の方が速く, 次々に重元素を合成する r 過程というものを起こす。 r 過程によって生成される元素は放射性元素となる[1]。この時, 放射性元素の崩壊によって放出されたエネルギーが電磁波として放出されるが, r 過程で生成されたランタノイド系元素の存在より, 特に赤外領域において明るく観測されることが予測されている。

しかし, この説が断定に至っていない理由が二つある。一つ目は観測データの不足である。中性子星合体は中性子星連星が見つかることがまれであり, 電磁波放出も比

較的短い期間で終了する現象であるため, 観測結果を得ることが難しい。実際に 3 次元的に位置を特定するために電波望遠鏡の 3 台目の稼働が始まった 2014 年から現在に至るまで観測に成功した例は 2017 年 8 月 17 日のものだけである。

二つ目は輻射輸送計算に用いる原子データ, 特に遷移確率が限られているため, 輻射輸送計算に精度の問題があることである。このため, 計算に用いる重元素の遷移確率データの取得が課題となっている。

そのために, 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 を用いることでランタノイド系元素のうち, 構造が比較的単純な構造を持つ La と, より複雑な構造を持つ Er の二つの元素の遷移確率の測定及び評価を行う。

2.原理

2.1 レーザー誘起ブレイクダウン分光

LIBS は高強度パルスレーザーを試料に照射した際に発生するプラズマからの発光を分光分析するものである。試料表面にレーザーが照射すると試料表面ではレーザーの吸収により強い電場が印加される。この状態である閾値以上の電場になると電子が原子や分子から引き離され, 高温プラズマが生成する。加えて引き離された電子は逆

制動放射により加速され、原子や分子と衝突するため連鎖的にプラズマが生成される（ブレークダウン現象）。レーザーの照射が終わるとプラズマは加熱されなくなり膨張するため温度が下がり、プラズマ内に励起状態として存在したイオンや元素は発光しながら基底状態へ遷移する。LIBSにより試料にどのような元素が含まれているか確認することが可能である。

特徴として短時間で観測が可能、他の装置に比べて小型であることから、実際に元素分析用の装置として市販されている。この装置は破壊検査であるが傷は 50 μm 以下ととても浅い。また、蛍光 X 線で判定不可能な低元素も可能である。

この LIBS において適切な条件下では、局所熱平衡が成り立つと仮定でき、2.2 項で説明する、ボルツマンプロットと呼ばれるグラフを作成することで、遷移確率の導出も可能である。

2.2 ボルツマンプロット

プラズマ内で局所熱平衡が成り立つ、つまり占有密度がボルツマン分布であると仮定する。発光強度を I 、プラズマの温度を T とすると、次の式が成り立つ。

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

この式において、 h :プランク定数、 c :真空での光速、 g :統計重率、 A :遷移確率、 λ :波長、 k :ボルツマン定数、 E :上準位エネルギー、 N, Z :原子またはイオンの数密度と分配関数である。

右辺の $\ln\left(\frac{hc N}{4\pi Z}\right)$ では N, Z 以外は定数であり N, Z は同一価数において同じ値を取る。

よって、同一価数で見たとき、定数 α を用いて

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

となる。よって、左辺を縦軸、上準位エネルギー E を横軸に取った時、グラフは一次関数となる。

遷移確率 A が既知のデータを使用し、測定結果を 1 次関数でリニアフィッティングを行うと傾きと y 切片が得られる。この時、定数 α が y 切片、傾きが $-\frac{1}{kT}$ である。 k は定数なのでこれよりプラズマ温度 T が求められる。

この得られた一次関数を用いると、上準位エネルギー E 、統計重率 g が既知で遷移確率 A が未知の発光線の強度から遷移確率 A を導出することが可能である。

3. 実験

3.1 LIBS

本研究において用いた LIBS 装置の概略を図 1 に示す。

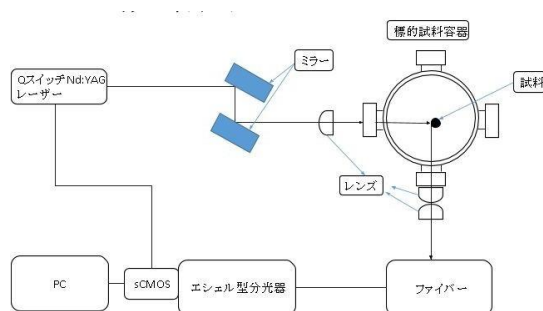


図 1 LIBS の概略図

LIBS は高強度パルスレーザーである Q スイッチ Nd:YAG レーザーのような高出力レーザー源から出た光を集光系(レンズ)で集光し標的試料内の試料に当たる。この時、ブレークダウン現象を起こし、プラズマが

発生する。このプラズマからの光を取り出し、レーザーを入射させた窓と異なる窓から取り出して分光器に入射し、分光を行う。

実験ではまず、LIBSの標的試料容器(以下、チャンバーと呼ぶ)に試料として棒状の試料合金を設置する。この際、試料としてはLa,Er どちらの場合もAl合金を使用した。チャンバーの内部を排気した後に、アルゴンをガス導入管から導入する。この作業を3回ほど行い、チャンバー内部、ガス導入管の残留気体を除去する。再度真空を10Pa以下になるように引き、内部圧力が200Paになるようにガス導入管からArを導入する。その後、表1の条件において、測定を行った。

表1 実験条件

観測時間	100ms
遅延時間	5 μ s
Gain	3000
観測幅 width	1 μ s
レーザーパルス幅	10Hz
回数	100回

4.実験結果

実際に観測されたLaのスペクトル例を図2に示す。横軸が波長、縦軸が相対強度である。

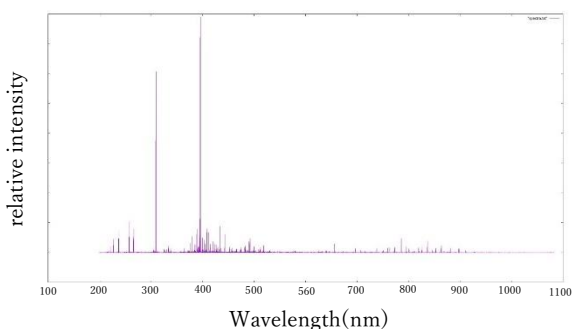


図2 観測されたLaスペクトル例

4.1 ガウスフィッティング

まず初めに、発光強度を求める必要がある。そのために、今回の実験では発光線の形状がガウス分布であるとみなし、各発光線に対してガウスフィッティングを行う。今回は対象発光線が多いため、A係数が導出済み、また導出可能な発光線すべてに対してガウスフィッティングを行い、その後ガウスフィッティングの結果を見ることで適切でない発光線を除外した。

ガウスフィッティングの結果の一例を図3(a)~(c)に示す。このデータにおいて緑の×が観測されたデータ点、紫の線がフィッティングした結果である。このうち、図3(a)の形ではガウスフィッティングが成功しているが、図3(b)のように、下に凸となる場合は除外している。また、図3(c)では一見ガウスフィッティングに成功しているが、幅が広い上にフィッティング結果から大きく外れているデータも多い。このような場合も除外を行っている。

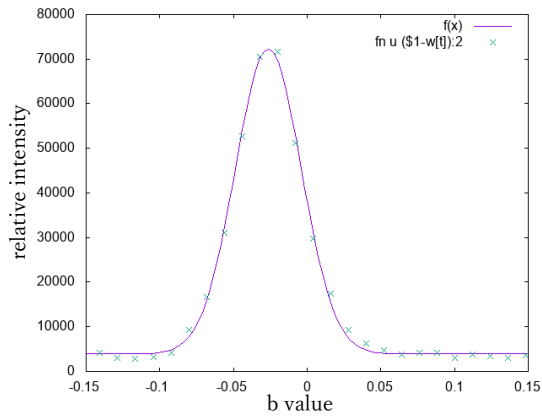


図 3(a) ガウスフィッティング成功例

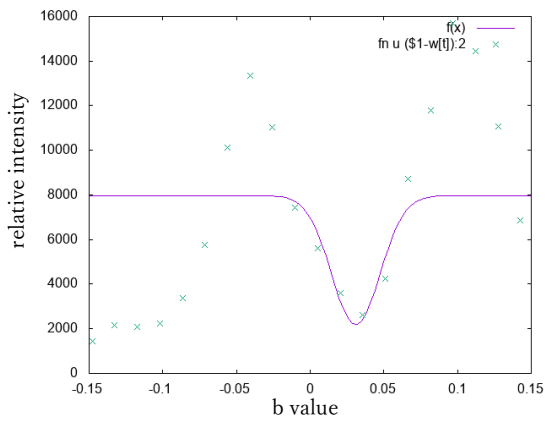


図 3(b) ガウスフィッティング失敗例

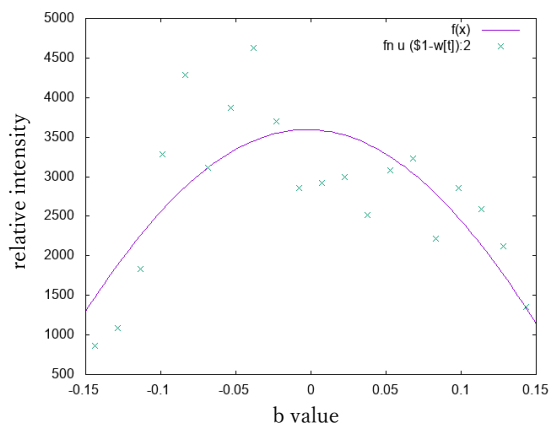


図 3(c) ガウスフィッティング除外例

4.2 発光強度校正

発光線の強度は、回折格子の回折効率や検出器の感度などを校正して求める必要が

ある。そのため、標準光源をエシエル分光器に導入して観測を行った。そのデータの観測結果を図 4 に示す。また、標準光源の製造元から提供された放射強度のデータを図 5 に示す。この図において横軸が波長、縦軸は絶対強度となっている。このデータの相対比を各波長に対して掛け算することで観測されたデータが発光強度になる。

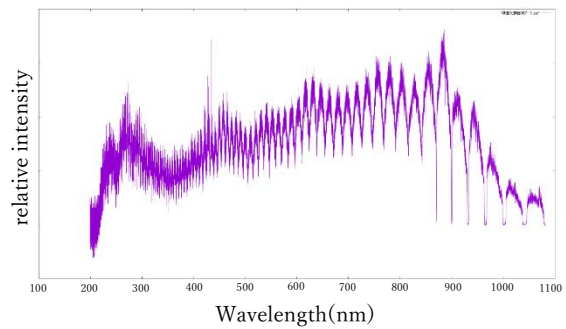


図 4 標準光源の観測データ

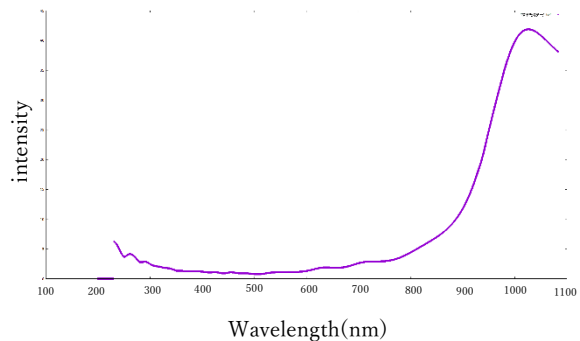


図 5 提供されたデータ

4.3 遷移確率の導出

この校正された発光強度を A 係数と上準位エネルギーが既知である発光線に対して求め、

$$\ln\left(\frac{I \times \lambda}{g \times A}\right)$$

に代入する。その値を縦軸、上準位エネルギー E を横軸として、La1 価、中性、Er1 価について作成したボルツマンプロットを図

6,7,8 に示す。

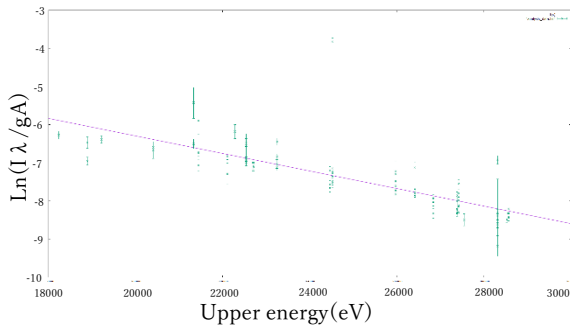


図 6 La I 価のボルツマンプロット

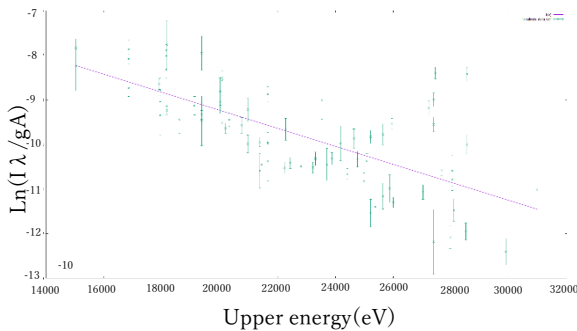


図 7 La 中性のボルツマンプロット

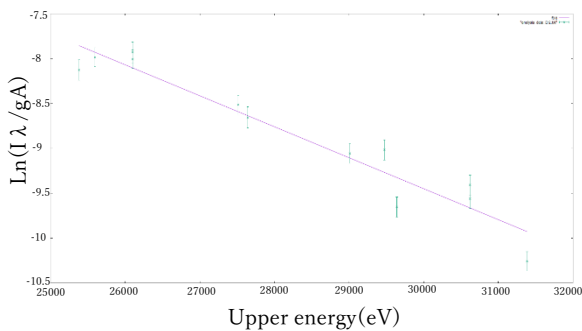


図 8 Er I 価のボルツマンプロット

La I 価のボルツマンプロットにおいて線形近似から離れた点が一つ存在していることがわかる。この波長は 407.671nm の波長である。この発光線の近くには導入ガスとしている Ar の 1 価の発光線である 407.663nm の発光線が存在している。この発光線のガウスフィッティングの図を図 9 に示す。

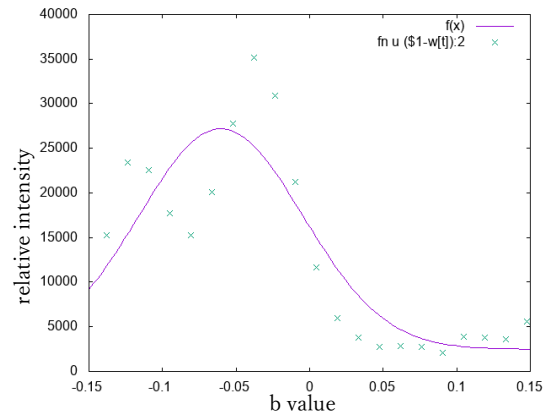


図 9 407.663nm のガウスフィッティング

この図 9 から、ガウスフィッティングは二つの発光線がまとめて行われていると判断し、ボルツマンプロットから除外した。その結果として得られた La I 価のボルツマンプロットを図 10 に示す。

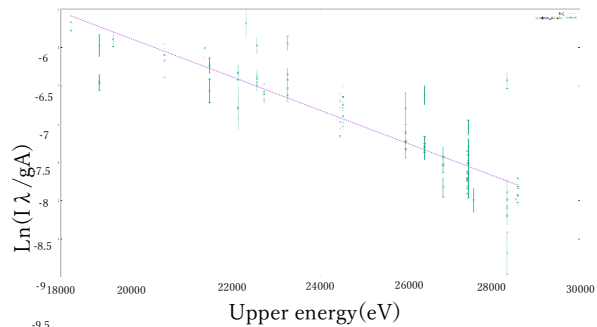


図 10 改善した La I 価ボルツマンプロット

4.4 遷移確率の導出

ボルツマンプロットを一次関数にフィッティングすることでプラズマ温度を導出すると、La I 価は $(5.72 \pm 0.42) \times 10^3 \text{K}$ 、La 中性は $(6.06 \pm 0.86) \times 10^3 \text{K}$ 、Er I 価は $(3.55 \pm 0.35) \times 10^3 \text{K}$ になった。

プラズマ温度を基にして La I 価では 70 本、La 中性では 72 本遷移確率の導出を行うことが出来た。

Er I 価においては統計重率 g と上準位エ

エネルギー E が既知でありながら遷移確率 A が未知である発光線は393.863nmのみである。表2にその発光線についての既知の情報を示す。この遷移確率は $1.40 \times 10^7(\text{s})$ 、不確かさは $0.17 \times 10^7(\text{s})$ と求められた。

表2 393.863nmの原子データ

波長/nm	393.863
上準位エネルギー/ cm^{-1}	25382.379
統計重率	12

5.結論

今回の実験及び解析により、La1価、中性とEr1価の発光線に対してA係数の導出を行った。ガウスフィッティングがうまくいかず、解析を行えなかった発光線もいくつか存在するため、その発光線の導出については追実験などを行う必要がある。

今回はLaとErを対象に行ったがランタノイド系元素やアクチノイド系元素などの元素番号が1族に近い元素も解析候補として挙げられているので引き続きデータを解析して遷移確率の導出を行っていく必要がある。

7.参考文献

[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>