



衝突実験実習応用コース報告会

レーザーアブレーションによる 衝突蒸気の高速分光実験

青木隆修、長岡宏樹
神戸大理

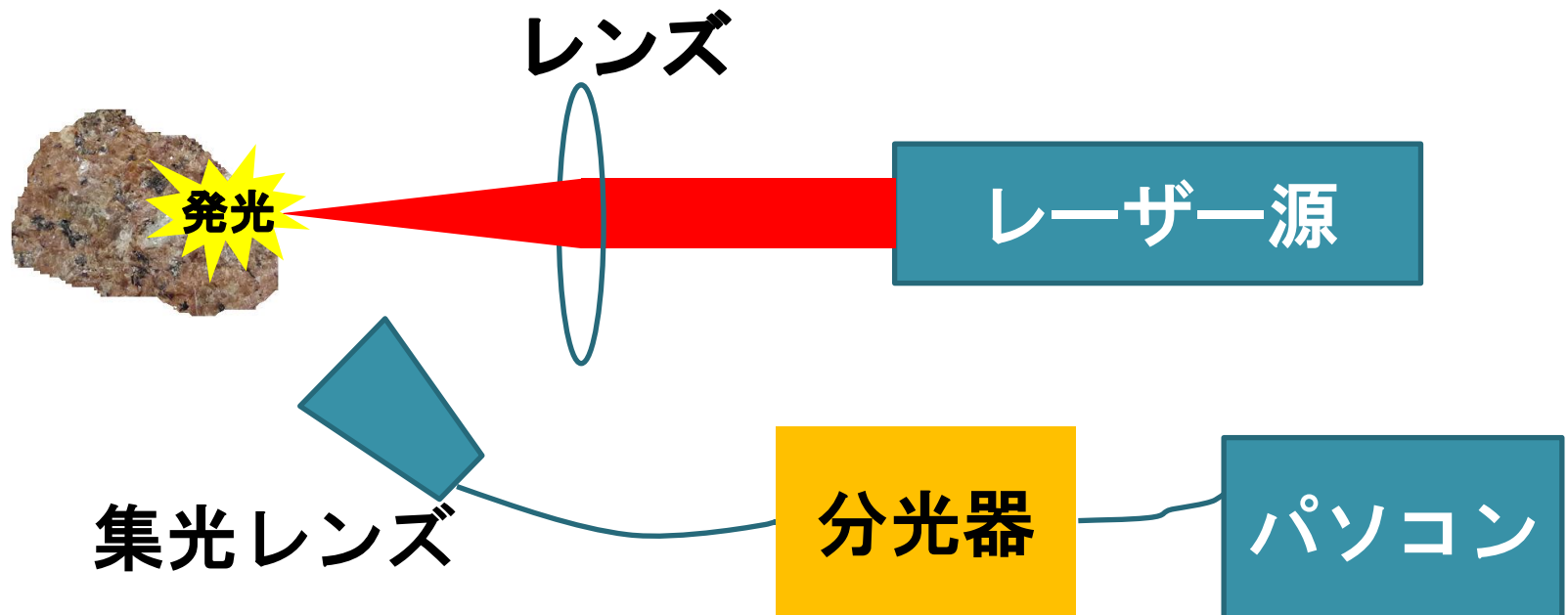
テーマ：レーザーアブレーションによる衝突蒸気の高速分光（LIBS）



背景

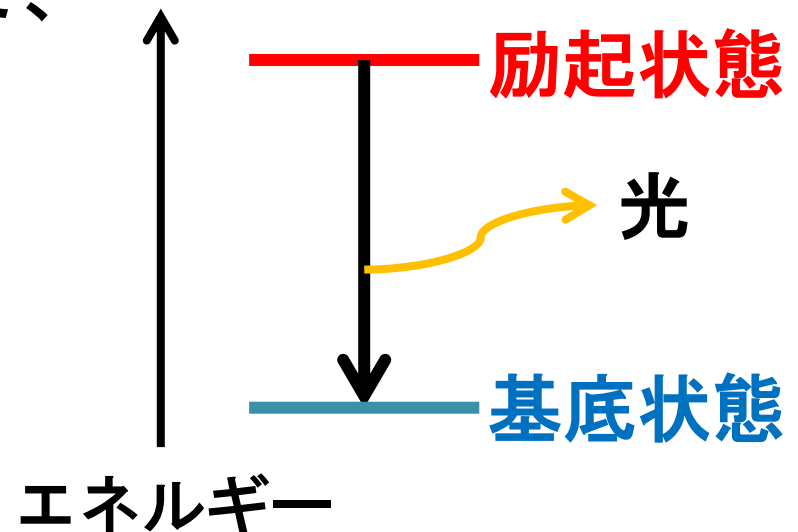
- LIBSとは...

レーザーによる高温高圧状態によって発生した
岩石蒸気の分光観測から岩石を特定する方法



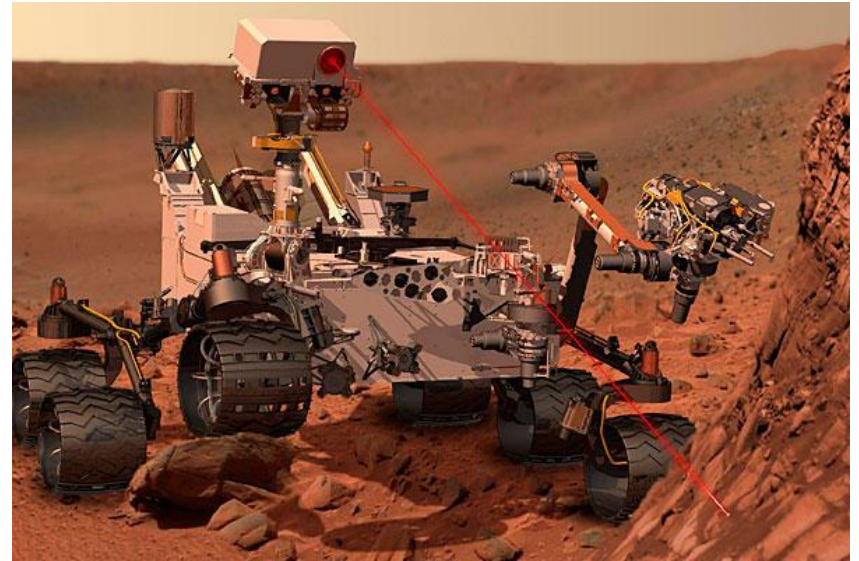
岩石蒸気の分光観測

1. 岩石中の原子は基底状態でエネルギーを受け取ると、励起状態になる
2. 励起状態から基底状態に戻るときに特定の波長の光を放出する
3. それらの波長を分析して、原子を特定する



背景

LIBSは惑星探査にも使われている



Curiosityのイメージ図

水との相互作用で相対元素存在度が変化するため、その岩石付近の昔の水の有無、水のpH、温度、酸化還元等がわかる

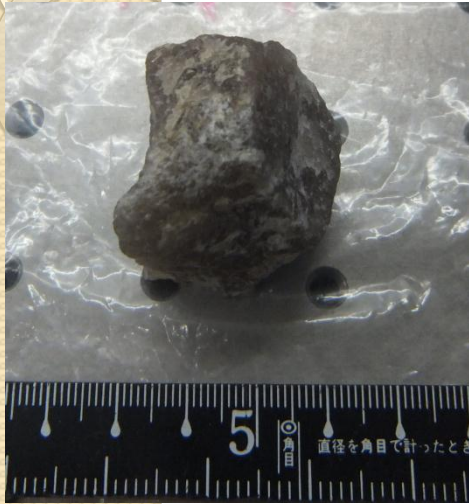


鉱物組成から惑星の古環境を読み解くことができる

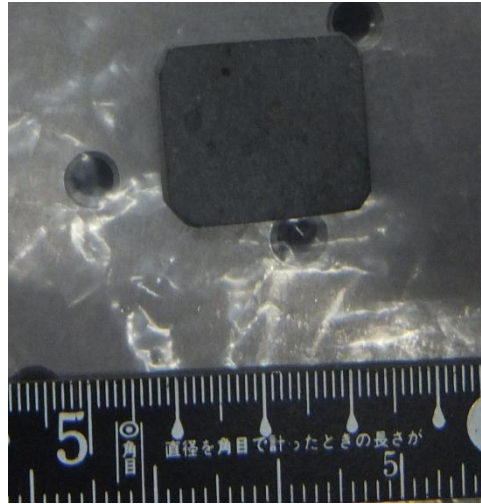
実習課題

- 未知のサンプル5個にレーザーを照射し、発光分光 (=LIBS) 分析を行なって、何の岩石か推定する。
- それらの岩石が存在している惑星を推測する。

実験試料



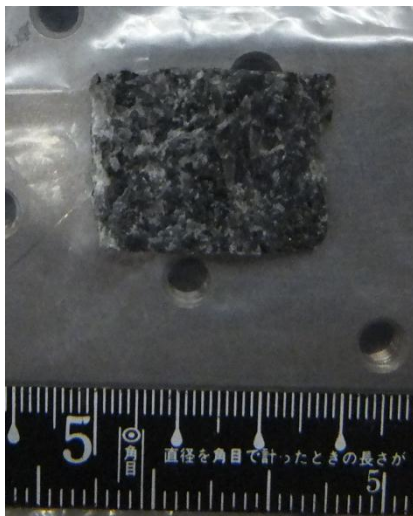
A1



A2



A3



A4

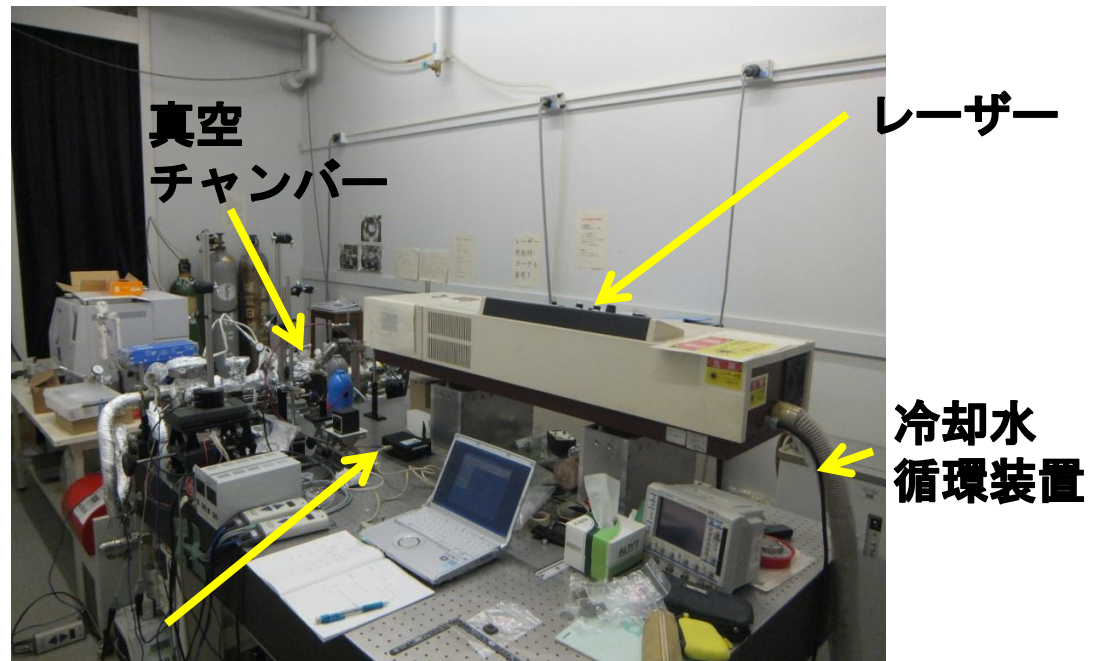


A5

実験

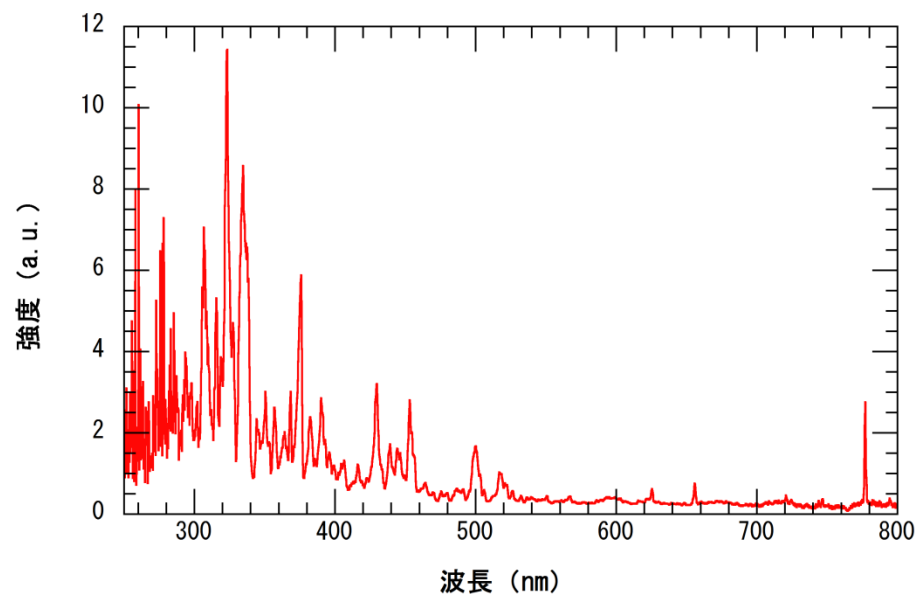
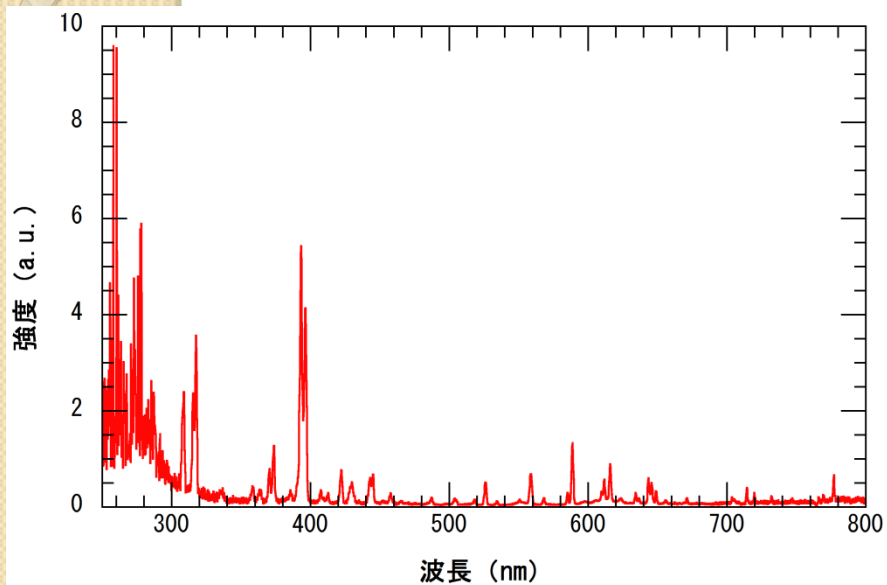
1. サンプルを真空
チャンバーにセット
2. レーザーの焦点がサ
ンプル表面になるよう
に位置合わせ
3. 集光レンズの方向
合わせ
4. 真空引き
(約5mBar)
5. 部屋を真っ暗にする
6. 計測

Nd:YAGレーザー(東大柏)



分光器

結果



AIとA3のLIBSデータ

岩石試料ごとにLIBSデータが得られる



それぞれの元素存在割合を求める

元素存在割合特定方法

- それぞれの岩石中に含まれる元素のボルツマンプロットを調べる
- 分光器の不具合により観測値と実際の波長や強度がずれる可能性があるので較正（キャリブレーション）を行う

キャリブレーション～波長～

分光器の不具合により、波長が実際と異なる値をとる

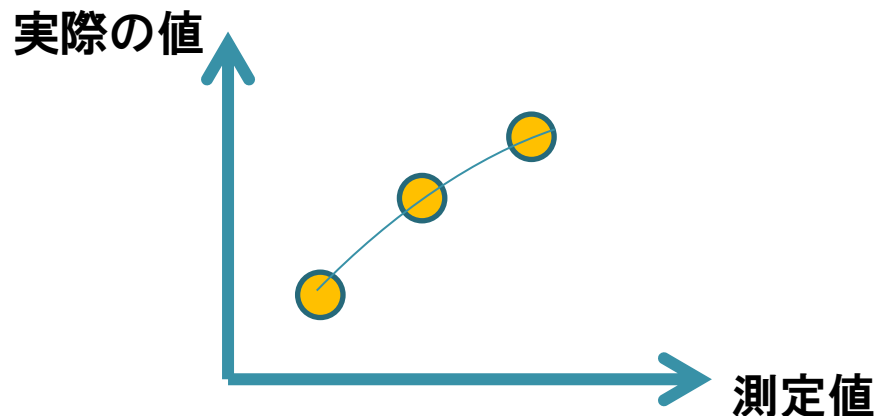
水銀の実際の輝線波長と観測値との差

実際の値	測定値	差
312.567	312.629	-0.062
365.015	364.519	0.496
404.656	404.210	0.446
435.833	435.559	0.274
546.073	545.988	0.085
576.960	577.027	-0.067
579.066	578.834	0.232

分光器の波長分解能
(0.271nm) を超えて
いるため波長がずれて
いる



測定値と実際の値に
おけるグラフにおいて、
フィッティング曲線の
関数を求める



キャリブレーション～強度～

分光器の不具合により、強度が実際の値と異なる値を示す

試料のLIBSの各波長における測定強度と実際の値の関係は、

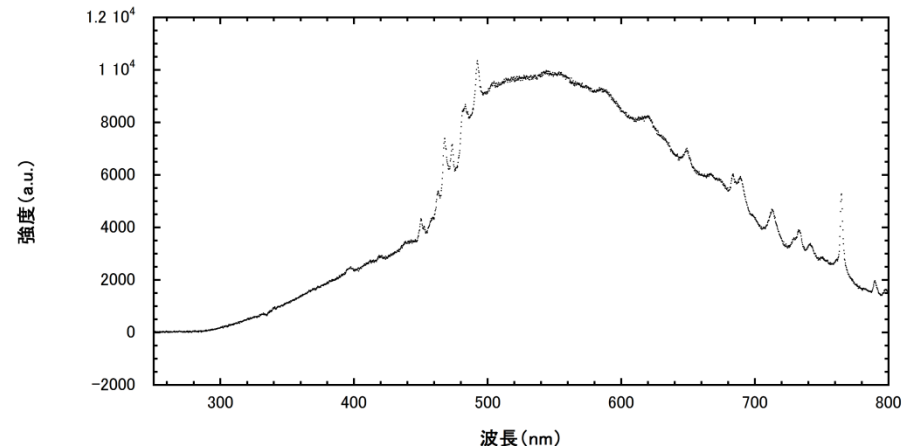
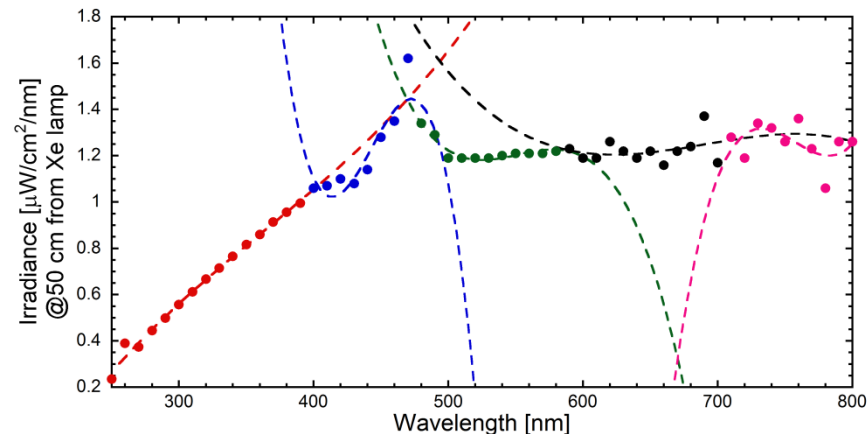
$$I_{obs} = C \times I_{real}$$

このCの値を決定するために
発光強度が既知のキセノン
ランプを測定

$$\frac{I_{obs}}{I_{real}} = \frac{I_{obs - lump}}{I_{real - lump}} = C$$



全ての試料の各波長で較正

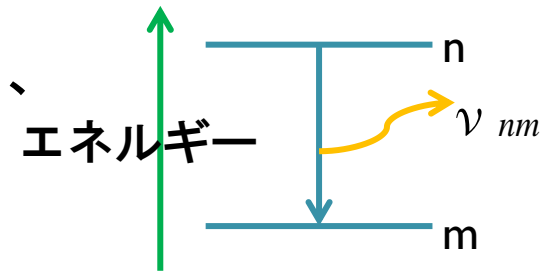


ボルツマンプロット

元素組成と発光強度を対応づけるために行う

ある原子の基底状態をm、励起状態をnとすると、

$$I_{nm} = h \nu_{nm} A_{nm} N_n$$



I: 光の強度, h: プランク定数, ν : 波長, A: アインシュタイン定数,
N: 励起状態の原子数

$$N_n = \frac{g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{Z(T)} N_{tot}$$

g: 統計的重み, Z: 分配関数(ここでは1とする), E: 励起エネルギー,
k: ボルツマン定数, T: 絶対温度

ボルツマンプロット

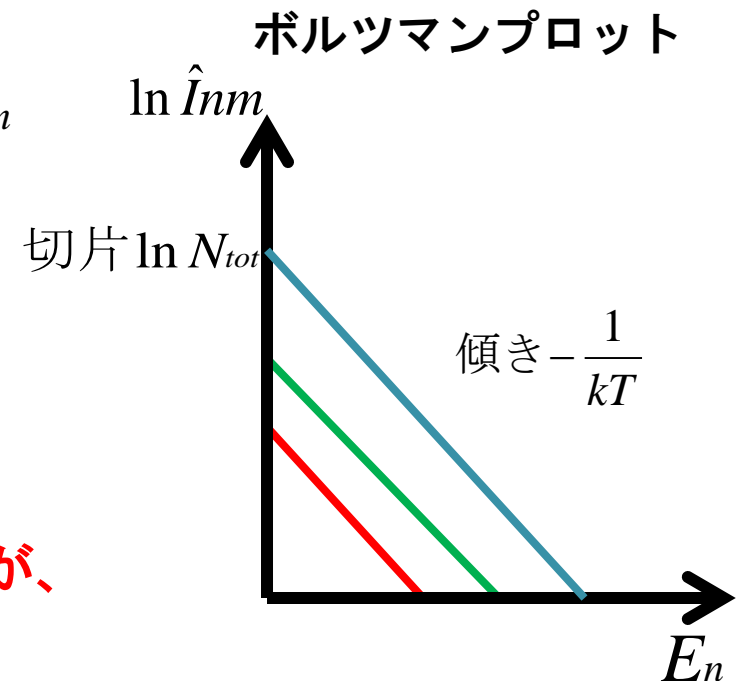
N_n を代入すると、

$$I_{nm} = h \nu_{nm} A_{nm} g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) N_{tot}$$

両辺を $h \nu_{nm} A_{nm} g_n$ で割って、

$$\frac{I_{nm}}{h \nu_{nm} A_{nm} g_n} = \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) N_{tot} = \hat{I}_{nm}$$

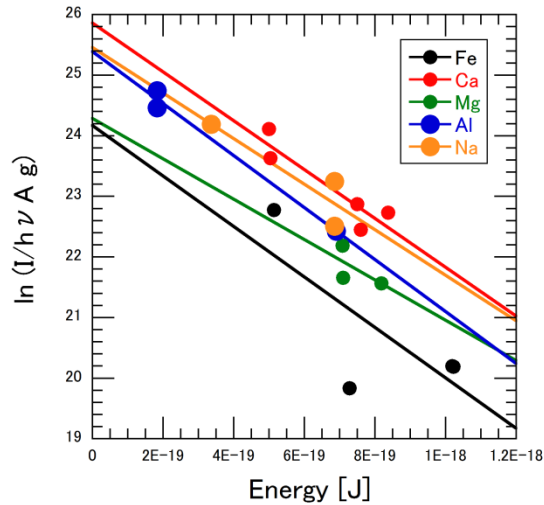
$$\Rightarrow \ln \hat{I}_{nm} = -\frac{E_n}{kT} + \ln N_{tot}$$



切片から各元素の存在割合が、
傾きから絶対温度がわかる

ボルツマンプロット ～岩石特定～

A1

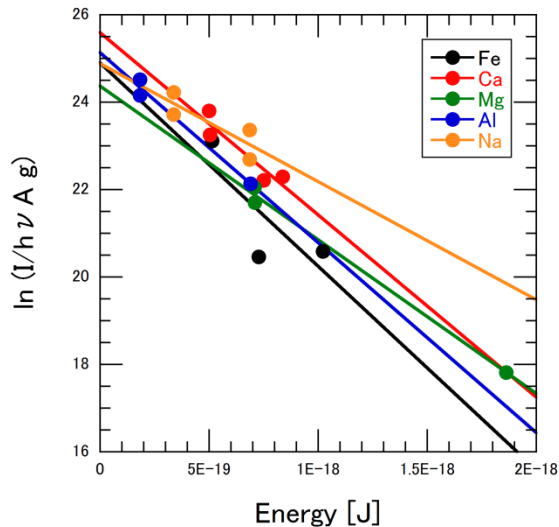


安山岩

理由

- Naが多い
- Feが少ない
- Mgが比較的少ない

A2



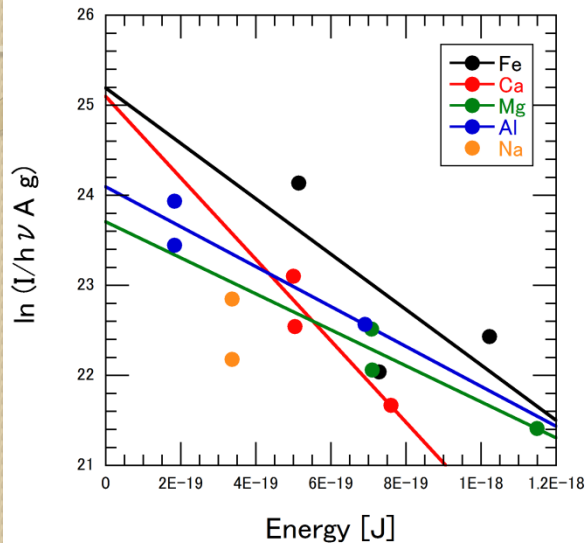
玄武岩

理由

- 元素割合がほぼ同じ
- Feが少ない

ボルツマンプロット ～岩石特定～

A3

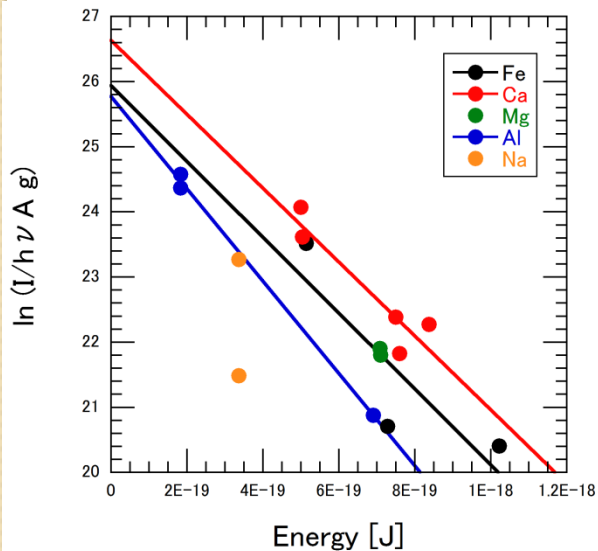


流紋岩

理由

- Feが多い
- Mg, Caが比較的少ない

A4



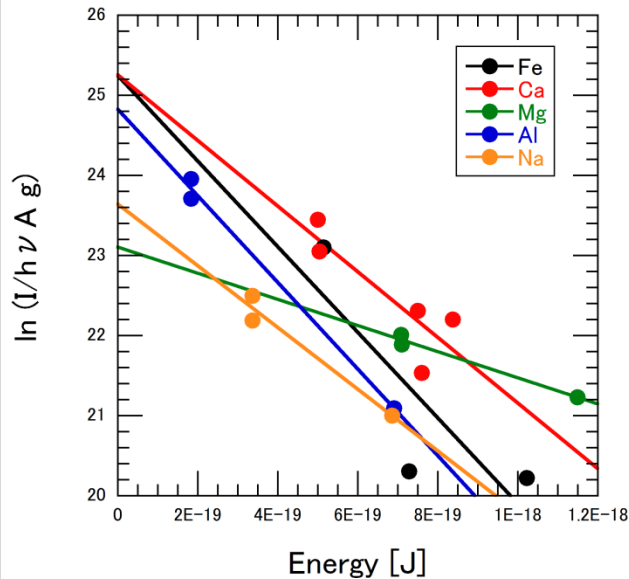
かんらん岩

理由

- Mg, Feが比較的多い
- Naが少ない

ボルツマンプロット ～岩石特定～

A5



斑れい岩

理由

- Naが少ない
- Mg, Caが多い
- Fe比較的少ない

どの惑星からやってきたのか

- 火星
- 火星表面は玄武岩と安山岩から成っているため

問題点

- 元素同定の正確さが不十分
→ より多くのピークでの分析をすべき
- 岩石特定の原因が曖昧
→ 他の元素の同定も必要