

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03807

研究課題名(和文) プラズマ 前方共鳴散乱分光法による広帯域光源を用いた真空紫外原子吸収遷移の測定

研究課題名(英文) Detection of vacuum-ultraviolet atomic absorption transition by plasma-coherent forward scattering spectroscopy with a broadband light source

研究代表者

松田 秀幸 (Matsuta, Hideyuki)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00181735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ 前方共鳴散乱(CFS)分析装置の光源に広帯域光源の発光ダイオード(LED)と狭帯域光源の波長可変ダイオードレーザーを用いた場合について印加磁束密度(B)とCFS信号の関係を実験的に調べた。またプローブ光源として最大発光波長が250 nmのUV-LED(光出力1 mW)及び高輝度重水素ランプ(110W)を用い、炭素原子の247.9 nm及び193.1 nmの吸収遷移に対して実験を行った。偏光子を含めたCFS分析装置を透過する重水素ランプは184 nmまで透過することが確かめられたが、UV-LED及び重水素ランプ共に光源の発光強度不足のため炭素原子のCFS信号は観測できなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

特殊な真空紫外まで透過するウォラストンプリズム偏光子を用いた前方共鳴散乱(CFS)分析装置を透過モードにして重水素ランプ光源のスペクトルを測定したところ184 nmの真空紫外まで透過することが確かめられ、これまで紫外までしか適用できなかったCFS分析法が真空紫外の原子吸収遷移の検出に使用できることが確かめられたことは学術的に意義があり、また本研究でCFS分光法の光源に発光ダイオード(LED)と波長可変ダイオードレーザーなどの固体半導体素子を利用した場合の動作条件について理論的・実験的に検討を行いその最適動作条件について検討しており、以上の研究成果は学術的、社会的に意義があるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：Probe optical sources of light emitting diode (LED) and tunable diode laser were used for plasma-coherent forward scattering (CFS) spectroscopy. Relation between applied magnetic flux density and CFS signal intensity was examined experimentally and theoretically. Next, Ultraviolet(UV)-LED (maximum optical emission at 250 nm and optical power of 1 mW) and high-power deuterium lamp (110W) were used as probe optical sources. Plasma-CFS spectrometry with vacuum-UV (VUV) transmitting Wollaston prism polarizers was applied to the 247.9 nm and 193.1 nm absorption transitions of carbon atoms produced in an argon-methane glow discharge plasma. Although a continuum VUV probe light up to 184 nm could be transmitted through plasma-CFS spectrometer, CFS signals at 247.9 nm and 193.1 nm could not be detected probably due to the insufficient emission intensities of probe optical sources at the above mentioned wavelengths.

研究分野：分光分析

キーワード：プラズマ 前方共鳴散乱 CFS 超高輝度重水素ランプ 波長可変半導体レーザー 発光ダイオード 真空紫外 原子吸収遷移

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

C, N, O, S, P などの非金属元素は鉄鋼材料などの特性に大きな影響を与えるため厳密な管理が必要である。通常それらの元素分析に用いられる発光分析法では分析線として真空紫外の発光線が用いられる。真空紫外の波長では分析機器への光路は排気もしくは窒素やアルゴンなどで置換する必要があり、また発光線は数多く生じるため分光干渉を避けるため比較的大型の高分解能の真空分光器が必要となり分析装置は大型化する。そのため生産現場で C, N, O, S, P などのその場分析を発光分析法で行う事は困難である。原子吸光法の場合非金属原子の基底状態またはエネルギーの低い準安定状態からの吸収遷移は真空紫外または深紫外の波長で測定され、それら下準位の占有数は大きいため分析感度が高いことが期待できるが、C, N, O, S を測定するためには無電極放電管など特殊な狭帯域の光源が必要となり、励起用のラジオ波やマイクロ波の高周波電源や光源の余分な発光を除くために小型の真空紫外用分光器(フィルタ)を通す必要があり、それに加えて元素あたり1本の無電極放電管が必要であるため多元素同時分析は困難であった。報告者が行っているプラズマ 前方共鳴散乱分光装置はプローブ光が通過するほとんどの部分がグロー放電管であり、放電管は減圧のアルゴン雰囲気中で動作させているので真空紫外光は大きな減衰無しに通過でき真空紫外光への対応は容易であり、真空紫外や深紫外の吸収遷移は占有数の多い基底状態またはエネルギーの低い準安定状態からの遷移に対し本法は分析感度が高いことが期待でき、本分析法は広帯域の連続光源を使っても原子吸収遷移が測定できるため多元素及びその同時分析も一本の広帯域プローブ光源を用いて可能であると考えていた。

2. 研究の目的

本研究では C, N, O, S, P などの非金属元素の真空紫外および深紫外に現れる原子吸収遷移を 115 nm から連続光が得られる重水素ランプ及び、今後短波長化・高出力化が期待できる深紫外発光ダイオードを光源としてプラズマ 前方共鳴散乱分光法により測定することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 偏光面が直交するように配置した 170 nm の真空紫外の波長まで透過可能な1組の特殊なウォラストン偏光プリズムの間に直径 15 mm 長さ 30 cm の石英管を用いた高周波グロー放電管を配置し、そのグロープラズマにネオジウムリング磁石を用いて最大 600 mT までの磁場を印加し、180 nm の真空紫外まで使える分光写真器と ICCD 検出器を用いたプラズマ 前方共鳴散乱(CFS)分光装置を用いて、放電管にアルゴン-メタン混合ガスを流しプラズマ中で分解して発生した炭素原子の準安定状態からの吸収遷移である深紫外の 247.9 nm 及び真空紫外の 193.1 nm の CFS 信号を測定する。この分析装置のプローブ光としては中心波長 250 nm の深紫外発光ダイオードと 110W の高輝度重水素ランプを用いて実験を行った。

(2) 上記のプラズマ 前方共鳴散乱(CFS)分析装置において、ネオジウムリング磁石の部分を中空部分の直径が大きな(グロープラズマへの印加磁場: 100 mT)物に換えてステップモーターによりその設置場所を移動できるようにした。プローブ光源は中心波長が 850nm の波長可変ダイオードレーザーを用い、ヘリウムプラズマ中のアルゴン原子 842.5 nm、アルゴンプラズマ中の酸素原子 844.6 nm の吸収遷移に対して、リング磁石の位置を高周波電極と接地電極の間で変えた場合の CFS スペクトルの形状に与える影響及び検量線に与える影響を調べた。

(3) 中心波長が 850 nm の広帯域光源の発光ダイオード(LED)と狭帯域光源の波長可変ダイオードレーザー(DL)をプローブ光源に用い、印加磁場を可変とするため電磁石を用いた前方共鳴散乱(CFS)分析装置について、この分析法の重要なパラメータである分析対象原子への印加磁束密度(B)と CFS 光強度の関係をガスセル中のセシウム原子の 852.1 nm の共鳴線に対して調べた。

4. 研究成果

(1) プラズマ 前方共鳴散乱(CFS)分光装置の1組の偏光子の偏光面を平行にしてプローブ光を透過させそのスペクトルを測定した。図1に中心発光波長が 250 nm の深紫外発光ダイオード、図2に高輝度重水素ランプのスペクトルを示す。石英のレンズや窓及び偏光子を含めた光学系を通してこの分析装置は 184 nm の真空紫外まで測定可能であることが確かめられた。光学系全体は 4 Pa まで排気したが、分光写真器内は窒素ガス置換や排気を行うことができなかった

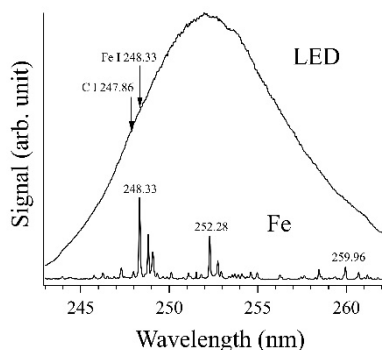


図1 深紫外LEDの透過スペクトル

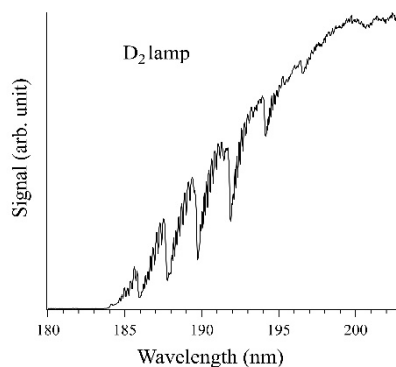


図2 重水素ランプの透過スペクトル

め、200 nm 以下の波長で空気中の酸素分子によるシューマン・リンゲ帯などによる吸収の影響で発光強度が減少していることが分かった。そこで深紫外発光ダイオードと高輝度重水素ランプを用いて炭素原子の247.9 nmと

193.1 nmの吸収遷移に対し測定を行った。高周波放電をパルスにして時間分解測光により放電停止期間の信号を測定したが炭素のCFS信号は検出することができなかった。以前<引用文献>に示した装置を用い、ホロカソードランプ(放電電流10 mA)や450Wのキセノンランプ(現在は所有していない)をプローブ光に用いて鉄や銅などの原子のCFS信号は測定できているため、今回<引用文献>と同様の装置を製作し、鉄原子の共鳴線248.3 nmについて、プローブ光に高輝度重水素ランプを用いて測定を行ったが、鉄のCFS信号は検出できなかった。高輝度重水素ランプからの連続光は、今回用いた分解能が0.1 nm程度の分光器で測定するとかなり発光強度が強く観測されるが、原子の共鳴線の線幅(数pmまたは数GHz程度)での発光強度で比較すると、ホロカソードランプの発光強度の方が、今回使用したが高輝度重水素ランプより強かったものと思われる、広帯域光源をプローブ光に使うのであれば、450 W程度の真空紫外のロスが少ないキセノンランプや、Energetiq Technology社のレーザー励起プラズマ光源のような、真空紫外領域の発光強度がキセノンランプより大きな連続光源を使う必要があるものと思われる。

(2)プラズマ 前方共鳴散乱(CFS)分光装置のヘリウムプラズマ中のアルゴン原子842.5 nm及びアルゴンプラズマ中の酸素原子844.6 nmに対して実験を行った。CFS信号は高周波グローブプラズマに対する印加磁場が最大の場所近傍で主に発生しており、リング磁石を高周波電極の近くに移動させた場合、CFSスペクトルの形状が変化し、分析対象原子の検量線の曲がり方が大きくなり、磁石を設置電極側に移動させるとCFSスペクトルの形状の変化が小さくなり、分析対象原子の検量線の直線性が改善されることが分かった。

(3)プラズマ 前方共鳴散乱(CFS)分光法の光源に広帯域光源の発光ダイオード(LED)を用いた場合について、この分析法の重要なパラメータであるプラズマへの印加磁束密度(B)とCFS光強度の関係を調べた。理論より分析対象原子の共鳴線の線幅より狭い狭帯域光源を用いた場合と広帯域光源を用いた場合では、B-CFS光強度の挙動が異なることが予想されるため、狭帯域光源として中心波長が850 nmの波長可変ダイオードレーザー(DL)と中心波長が850 nmのLEDとの比較を、セシウム原子(Cs)の852.1 nmの共鳴線に対して行った。プローブ光源に波長可変DLを用いた場合、CsのCFS光強度はBの 1.69 ± 0.38 乗に比例し、CFS光強度は、Bが約50 mTで頭打ちとなったのに対し、光源にLEDを用いた場合には、CFS光強度はBの 1.51 ± 0.06 乗に比例し、CFS光強度は、基本的にBが増加すると単調に増加することが分かった。

<引用文献>

松田秀幸、廣川吉之助、Development of a Coherent Forward Scattering Resonance Monochromator for the Rejection of Continuum Background and Neighboring Lines in Emission Spectra, Anal. Chem. 63巻、1991、1747-1754.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuta Hideyuki	4. 巻 171
2. 論文標題 Coherent forward-scattering spectra of Cs I 852.1-nm with a light-emitting diode and a diode laser in a Voigt configuration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 105935 ~ 105935
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sab.2020.105935	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hideyuki Matsuta	4. 巻 160
2. 論文標題 Effect of the position of the external magnetic field applied to a glow discharge plasma on the coherent forward scattering spectra in the Faraday configuration	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta Part B	6. 最初と最後の頁 105686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sab.2019.105686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------