

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：21340170

研究課題名（和文） ピコ秒レーザー励起による大気圧プラズマ中励起移行速度等の決定とプラズマ診断への応用

研究課題名（英文） Determination of Excitation Transfer rates in an Atmospheric Plasma by Pico-second Laser Excitation and their Application to Plasma Diagnostics

研究代表者

蓮尾 昌裕 (Masahiro Hasuo)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40218433

研究成果の概要（和文）：620 psパルス幅のレーザー誘起蛍光計測システム開発し、グロー放電およびマイクロホローカソード放電によるヘリウムプラズマに対して緩和蛍光の時間変化を計測した。計測結果と、低圧で決定された励起移行速度係数と消失速度係数を用いた解析を比較し、両者の差異を見出した。さらに、ヘリウム原子の587.6、667.8、706.5 nm発光線の同時計測高分解分光システムを開発し、その計測スペクトルから大気圧までのマイクロホローカソードヘリウムプラズマで原子密度、電子密度・温度を推定した。

研究成果の概要（英文）：We developed a laser-induced fluorescence spectroscopy system with 620 ps pulse width and measured temporal developments of the fluorescence intensities for glow and micro-hollow cathode helium plasmas. We compared the measured results with the analysis using excitation transfer and quenching rate coefficients determined at low pressures, and found discrepancy between them. We also developed a multi-wavelength high-resolution spectrometer for helium atom 587.6, 667.8, and 706.5 nm emission lines, and estimated the atom density, electron density and temperature from the observed spectra for micro-hollow cathode helium plasmas up to 1 atm.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	13,000,000	3,900,000	16,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ計測

## 1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマは低圧等の特殊な環境を用いる必要がなく、材料プロセス、環境処理、消毒等の医療応用など、その応用範囲の広さから国内外で盛んに研究されている。また、マイクロプラズマのように学術的観点からも大気圧プラズマは興味深い研究対象となっている。しかし、その診断法はまだ十分に確立されていない。その理由として、高密度

であるため関与する素過程が多くなり、信頼性を持って解析に用いることの出来るモデルが無いことが挙げられる。さらに、マイクロプラズマのような微小プラズマではプローブを用いることが不可能で、光によるプラズマ診断法の確立が求められている。

## 2. 研究の目的

大気圧までのプラズマ診断法を構築する

には、高圧力で顕著となる原子衝突による励起移行等の素過程の定量評価が不可欠である。我々は高精度なレーザ誘起蛍光分光法を開発してきており、その時間分解能をピコ秒レベルに向上させることで、ヘリウムプラズマを対象に、大気圧までの素過程の計測を行う。一方、光によるプラズマ診断には、複数の原子発光線スペクトルの同時計測が必要である。そのため、我等はヘリウム用の複数波長域同時高分解分光システムを開発する。これらにより、大気圧ヘリウムプラズマで有効な分光診断法を構築する。

### 3. 研究の方法

(1)ピコ秒レーザ誘起蛍光計測システムの開発によるヘリウム励起原子の励起移行速度係数等の決定

①窒素レーザの導入により 600 ps 程度のパルス幅を持つ色素レーザを製作する。

②現有のグロー放電管を用いて生成したヘリウムプラズマに対して、上記パルスレーザを用いて、例えば  $3^1P$  準位を選択励起し、その緩和蛍光および他の励起準位からの緩和蛍光を計測する。それらの光強度時間変化の解析から  $3^1P$  準位の励起移行速度と消失速度を求め、さらにその原子数密度依存性からそれぞれの速度係数を決定する。

(2)大気圧プラズマに対するレーザ誘起蛍光の観測

大気圧でヘリウムプラズマを生成できる放電装置を製作し、(1)と同様の計測を行う。

(3)ヘリウム原子用複数波長域同時計測分光システムの開発による大気圧プラズマ発光の観測

①ヘリウム原子発光線の分離性の良さを利用し、ヘリウム原子発光線に特化した複数波長域同時計測分光システムを開発する。それを用いて、(2)で製作した放電装置による大気圧ヘリウムプラズマの発光を観測する。

②開発する分光システムが 0.05 nm 程度の波長分解能を持つことを利用して、観測されるスペクトル形状の解析より、ドップラー広がり、衝突広がり、シュタルク広がりを評価し、プラズマ診断の可能性を調べる。

③発光線それぞれの光強度の時間変動を計測できるシステムに拡張する。

(4)実験結果と衝突輻射モデルの比較  
観測したヘリウム発光線強度分布を衝突輻射モデルによる計算結果と比較する。

(5)数 10 ps 時間分解能での計測試行  
さらに高速なプラズマ分光診断への可能性を調べるため、光検出器をストリークカメラに置換え、実験を試みる。

### 4. 研究成果

(1)ピコ秒レーザ誘起蛍光計測システムの開発によるヘリウム励起原子の励起移行速度係数等の決定

①図 1 に示す短光共振器の色素レーザを製作し、対象とする波長全てで波長可変となるパルスレーザ光を得た。さらにストリークカメラの整備を行うことで、レーザ光のパルス幅(半値全幅)が 620 ps であることを定量した。



図 1. 製作した 620ps パルス色素レーザ

②上記のパルスレーザを用いて、図 2 に示すサブナノ秒の時間分解能を有するレーザ誘起蛍光計測システムを開発した。

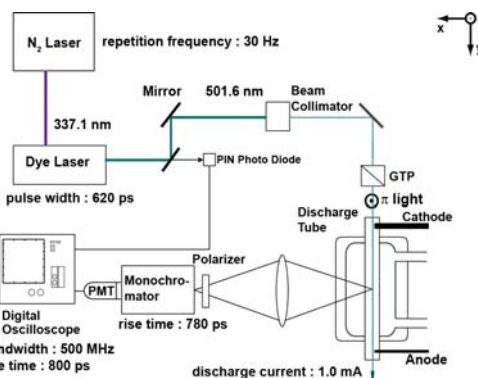


図 2. レーザ誘起蛍光計測システム

0.1 気圧 (76 Torr) までのグロー放電ヘリウムプラズマに対し、レーザ誘起蛍光強度の時間変化を観測した。その一例 ( $3^1P$  準位励起) を図 3 に示す。

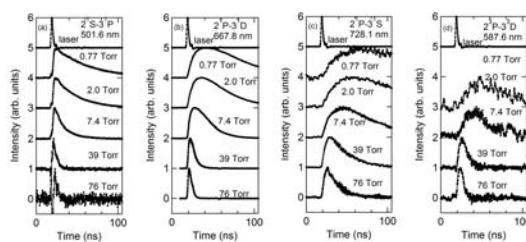


図 3. グロー放電プラズマ中ヘリウム原子  $2^1S-3^1P$  励起での蛍光強度の時間変化。(a)  $2^1S-3^1P$  (b)  $2^1P-3^1D$  (c)  $2^1P-3^1S$  (d)  $2^3P-3^3D$  発光線。

圧力の増加により蛍光強度の減衰が早くなっていることが分かる。また、励起移行で生じる準位からの蛍光(図 3(b) (c) (d)) の立ち上がりも、圧力の増加に伴い早くなっている

ことが分かる。強度の強い  $2^1S-3^1P$ 、 $2^1P-3^1D$  蛍光の解析より、 $3^1P$  準位、 $3^1D$  準位の励起移行衝突速度および消失速度を評価した。その結果をそれぞれ図 4、図 5 に示す。

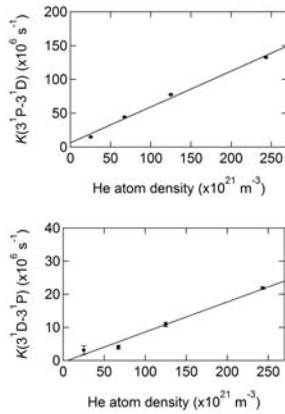


図 4. 励起ヘリウム原子の励起移行速度のヘリウム原子数密度依存性。(上)  $3^1P \rightarrow 3^1D$  励起移行、(下)  $3^1D \rightarrow 3^1P$  励起移行。

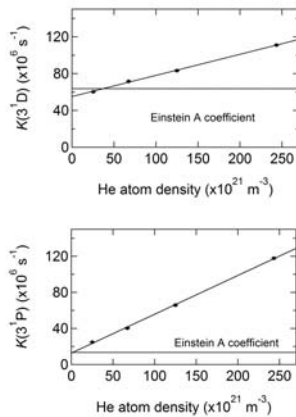


図 5. 励起ヘリウム原子の消失速度のヘリウム原子数密度依存性。(上)  $3^1D$  準位 (下)  $3^1P$  準位。

励起移行速度係数と消失速度係数とレーザーパルスの時間プロファイルおよび測定系の時間応答関数をあらわに取り込んだ緩和蛍光時間変化の解析法を開発した。さらに、偏光をも含むレーザー誘起蛍光計測を 0.001~0.1 気圧で詳細に行った。両者の結果の比較を図 6 に示す。0.01~0.05 気圧の範囲で、実験と解析に実験精度を超える差異が見出された。

(2) 大気圧ヘリウムプラズマに対するレーザー誘起蛍光の観測

① 図 7 に示すマイクロホローカソード放電による大気圧プラズマ発生装置を、広島大学大学院工学研究科難波慎一准教授の協力のもと、製作した。当初は直径 1 mm のマイクロホローカソード電極を用い、より安定な放電のため、その後 0.3 mm 径に改造した。

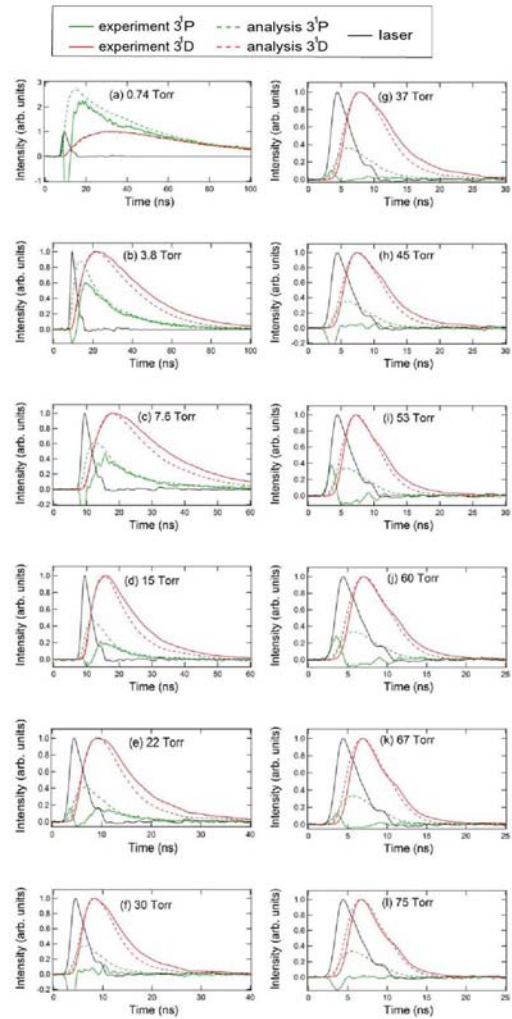


図 6. 実験および解析で得られた蛍光強度の時間変化の比較

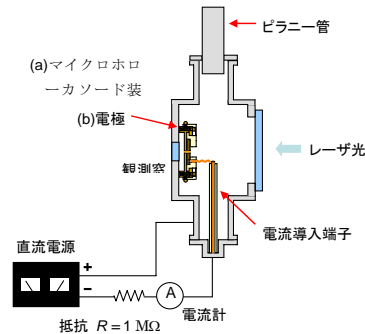


図 7. マイクロホローカソード放電プラズマ発生装置

② 大気圧までのマイクロホローカソードヘリウムプラズマに対して、(1) で開発した計測システムを用いて、レーザー誘起蛍光の時間変化を観測した。結果を図 8 の赤線を示す。励起は  $3^1P$  準位、観測できた発光は  $2^1P-3^1D$  線である。有意な誘起蛍光は 0.5 気圧まで計測された。図 8(c) に示す 0.1 気圧でのグロー放電ヘリウムプラズマとの比較で、放電形態

に関わらず、類似の時間変化が観測されることが明らかになった。これは、主として原子衝突による励起移行が支配的であることを示している。

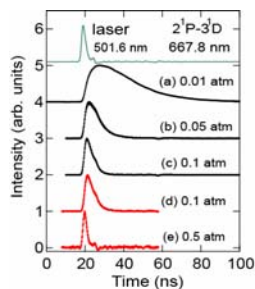


図 8. レーザ誘起蛍光の時間変化。(a) (b) (c) グロー放電プラズマ、(d) (e) マイクロローカソードプラズマ。

(3) ヘリウム原子用複数波長域同時計測分光システムの開発による大気圧ヘリウムプラズマ発光の観測

①ヘリウム原子  $2^1P-3^1S$  (728.1 nm)、 $2^3P-3^3S$  (706.5 nm)、 $2^1P-3^1D$  (667.8 nm)、 $2^3P-3^3D$  (587.6 nm)、 $2^1S-3^1P$  (501.6 nm) 発光線の同時高分解計測を可能にする分光システムを開発した。実際には、図 9 に示すようにマイクロローカソードプラズマ発光の径方向分布計測と分解能向上のため、観測する発光線を  $2^3P-3^3S$  (706.5 nm)、 $2^1P-3^1D$  (667.8 nm)、 $2^3P-3^3D$  (587.6 nm) とした。このときに得られる CCD 撮影図の一例を図 10 に示す。縦軸がプラズマの径方向、横軸が波長分散方向となっている。

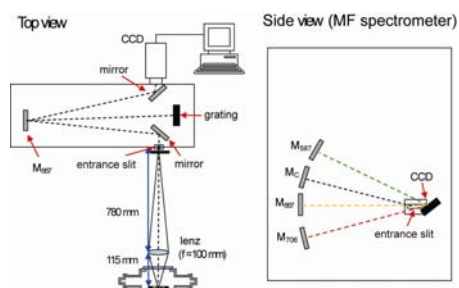


図 9. マイクロローカソードプラズマからの発光観測実験

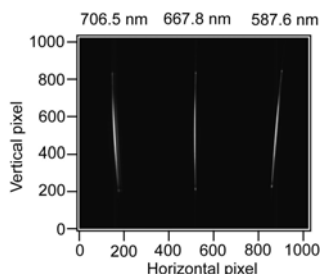


図 10. 0.03 気圧のマイクロローカソードプラズマからの  $2^3P-3^3S$  (706.5 nm)、 $2^1P-3^1D$  (667.8 nm)、 $2^3P-3^3D$  (587.6 nm) 発光線の CCD 撮影図。

②発光強度が最大になる径位置で観測されたスペクトルを図 11 に示す。圧力が高くなるに従い、スペクトルが広がっていることが分かる。

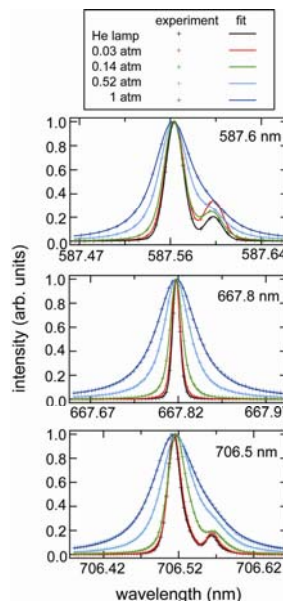


図 11. マイクロローカソードプラズマからの  $2^3P-3^3S$  (706.5 nm)、 $2^1P-3^1D$  (667.8 nm)、 $2^3P-3^3D$  (587.6 nm) 発光線スペクトル

それぞれの発光線スペクトルの広がりが原子衝突と電子衝突に異なる依存性を持つことを利用して、電子密度・温度、原子密度(ガス圧力が既知なので原子温度)を推定した。発光強度が最大になる径位置で推定した電子密度・温度、原子温度の圧力依存性を図 12 に示す。

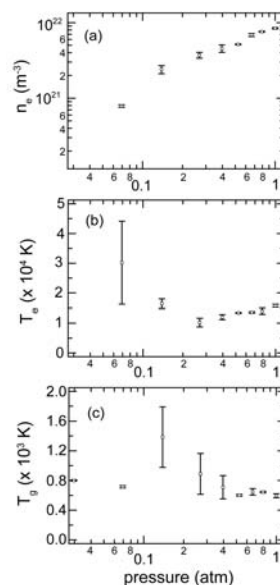


図 12. スペクトル広がりから推定した (a) 電子密度、(b) 電子温度、(c) 原子温度



電子密度は圧力の増加に対して単調に増加するのに対し、電子温度と原子温度の変化はあまり大きくない。また、温度、原子温度の空間依存性は発光強度の空間依存性に比べ小さいことが分かった。このように、ヘリウム原子の複数の発光線スペクトルの同時計測が、プラズマ診断法として有効であることを示した。

③光電子増倍管リニアアレイを導入するとともにそのゲイン制御ボードを開発し、ヘリウム発光線それぞれの光強度の時間変動を計測するシステムを開発した。

#### (4) 実験結果と衝突輻射モデルの比較

大気圧までのマイクロホローカソードプラズマに対し、発光のピーク位置で観測された発光線強度比と、スペクトル広がりから推定された電子密度・温度を用いて従来の電子衝突と光学遷移のみを含む衝突輻射モデルで計算した発光線強度比を比較した。その結果を図 13 に示す。この衝突輻射モデルでは、実験結果を再現できないことが明らかになった。

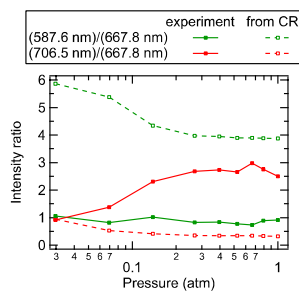


図 13. 発光のピーク位置で観測された発光線強度比と、スペクトル広がりから評価した電子密度・温度を用いて衝突輻射モデルで計算した発光線強度比の圧力依存性

#### (5) 数 10 ps 時間分解能での計測試行

整備したストリークカメラを用いてマイクロホローカソードプラズマのレーザ誘起蛍光の観測を試みた。レーザ光の散乱光が十分に除去できず、現在のところ有意な信号は観測できていない。

以上の研究により、当初に予定した装置についてはすべて開発し、実験に供することが出来た。また、ヘリウム原子複数発光線スペクトルの同時計測による大気圧プラズマ診断の可能性を切り拓いた。一方、複数発光線強度比に対する衝突輻射モデルを用いたプラズマ診断については、原子間衝突の寄与に対する二体衝突近似の妥当性を見極め等、明らかにすべき点が残っている。

また本研究に関連して、半導体レーザを用いた大気圧プラズマ中ヘリウム原子の分解能フリー吸収スペクトル計測、雰囲気ガスを制御したショ糖結晶破壊に伴うマイクロブ

ラズマ発光スペクトルの計測、温度制御低圧グロー放電プラズマのレーザ誘起蛍光計測による磁気準位間励起移行速度係数の決定、複数波長域同時計測分光計測による磁場閉じ込めプラズマ中ヘリウム原子の輸送計測、などの研究が展開し、プラズマ分光や原子衝突物理の進展に寄与している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① K. Mizushiri, K. Fujii, T. Shikama, A. Iwamae, M. Goto, S. Morita and M. Hasuo, A Simultaneous Measurement of Polarization-resolved Spectra of Neutral Helium  $2^3P-3^3D$ ,  $2^1P-3^1D$  and  $2^3P-3^3S$  Emissions from the Periphery of an LHD Plasma, *Plasma Phys. Control. Fusion*, 査読有, 52, 2011, 105012 (12pp)

② T. Shikama, K. Fujii, S. Kado, H. Zushi, M. Sakamoto, A. Iwamae, M. Goto, S. Morita, and M. Hasuo, Plasma polarization spectroscopy of atomic and molecular emissions from magnetically confined plasmas, *Can. J. Phys.*, 査読有, 89, 2011, 495-501,

<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/152188>

③ H. Matsukuma, T. Shikama and M. Hasuo, Disalignment rates of the neon  $2p_5$  and  $2p_{10}$  atoms due to helium atom collisions measured at temperatures between 77 and 294 K, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 査読有, 44, 2011, 075206 (7pp)

④ K. Fujii, T. Shikama, A. Iwamae, M. Goto, S. Morita, and M. Hasuo, Development of Multi-wavelength-range High-resolution Spectrometer for Hydrogen Atomic and Molecular Emission Lines, *Plasma Fusion Res.*, 査読有, 5, 2010, S2079 (4pp)

⑤ K. Fujii, K. Mizushiri, T. Nishioka, T. Shikama, A. Iwamae, M. Goto, S. Morita, and M. Hasuo, Kinetic Energy Measurement of Hydrogen in LHD Peripheral Plasma with a Multi-wavelength-range Fine-resolution Spectrometer, *Nucl. Instrum. Methods A*, 査読有, 623, 2010, 690-692, <http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/131752>

[学会発表] (計 28 件)

① H. Azuma, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama and M. Hasuo, Multi-emission Line High-resolution Plasma Spectroscopy on a Micro Hollow-cathode Atmospheric-pressure Helium Plasma, 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing, 2012/1/17, Nara, Japan

- ② Y.Takaie, K.Akai, H.Matsukuma, T.Shikama and M.Hasuo, Sub-nanosecond Pulse Laser Induced Fluorescence Spectroscopy toward Observation of Excitation Transfer Processes of Helium Atoms in an Atmospheric-pressure Plasma, 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing, 2012/1/17, Nara, Japan
- ③ 蓮尾昌裕、難波慎一、藤井恵介、四竈泰一、東裕通、マイクロホローカソード大気圧ヘリウム放電の複数発光線同時高分解プラズマ計測、Plasma Conference 2011、2011/11/22、金沢
- ④ 赤井浩平、高家幸弘、松隈啓、四竈泰一、蓮尾昌裕、大気圧プラズマ中でのヘリウム原子励起移行過程の観測に向けたサブナノ秒レーザー誘起蛍光分光、Plasma Conference 2011、2011/11/22、金沢
- ⑤ 山脇翔太、森田大輔、片山光一、四竈泰一、蓮尾昌裕、マイクロホローカソード大気圧プラズマ中ヘリウム原子の半導体レーザー吸収スペクトル計測、Plasma Conference 2011、2011/11/22、金沢
- ⑥ 小池祐太郎、藤井恵介、東裕通、大山勇己、四竈泰一、蓮尾昌裕、空気や水素ガス中のショ糖結晶の破壊に伴う発光のプラズマ分光計測、Plasma Conference 2011、2011/11/22、金沢
- ⑦ 蓮尾昌裕、プラズマ分光診断の基礎と応用：核融合プラズマから大気圧プラズマまで、プラズマ科学のフロンティア 2011 研究会、2011/9/9、核融合科学研究所
- ⑧ 高家幸弘、四竈泰一、蓮尾昌裕、サブナノ秒レーザー励起によるヘリウム原子励起移行衝突過程の分光研究、日本物理学会第 66 回年次大会、2011/3/28、新潟大学
- ⑨ 蓮尾昌裕、四竈泰一、高家幸弘、山脇翔太、森田大輔、片山光一、東裕通、マイクロホローカソード放電ヘリウムプラズマの複数波長域高分解分光診断、原子分子光の素過程とプラズマ分光の研究フロンティア研究会、2011/2/3、核融合科学研究所
- ⑩ 松隈啓、四竈泰一、蓮尾昌裕、原子衝突による偏極緩和過程と原子間ポテンシャル、原子分子光の素過程とプラズマ分光の研究フロンティア研究会、2011/2/4、核融合科学研究所
- ⑪ 藤井恵介、水尻圭介、四竈泰一、岩前敦、後藤基志、森田繁、蓮尾昌裕、複数波長域高分解分光法による LHD プラズマ中ヘリウム発光線の計測、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010/9/25、大阪府立大学
- ⑫ 松隈啓、四竈泰一、蓮尾昌裕、グロー放電中励起ネオン原子 ( $2p_{10}$  準位) のアライメント緩和、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010/9/25、大阪府立大学
- ⑬ 小池祐太郎、藤井恵介、四竈泰一、蓮尾昌

- 裕、空気中でのショ糖結晶の破壊に伴う発光の窒素分子スペクトル計測、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010/9/23、大阪府立大学
- ⑭ H.Matsukuma, C.Bahrim, T.Shikama and M.Hasuo, Depolarization of emission lines from polarized neon  $2p_{10}$  atoms due to radiation re-absorption in a glow discharge plasma, European Physical Society 37th Conference on Plasma Physics, 2010/6/24, Dublin, Ireland
- ⑮ C.Bahrim, V.V.Khadilkar, H.Matsukuma and M.Hasuo, Disalignment of  $Ne^*(2p_{10}[J=1])$  atoms due to  $He(1s_2)$  atom collisions in glow discharges at 294 K, 41st Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, 2010/5/27, Houston, Texas, USA
- ⑯ 松隈啓、四竈泰一、蓮尾昌裕、LIF を用いた励起ネオン原子のアライメント緩和計測、原子分子光の素過程とプラズマ分光の研究フロンティア研究会、2010/1/19、核融合科学研究所

[その他]

<http://oel.me.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

蓮尾 昌裕 (Masahiro Hasuo)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40218433

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

四竈 泰一 (Taiichi Shikama)  
京都大学・工学研究科・講師  
研究者番号：80456152

後藤 基志 (Motoshi Goto)  
核融合科学研究所・高温プラズマ物理研究系・准教授  
研究者番号：00290916