

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560023

研究課題名(和文)液中その場材料表面元素分析のためのレーザープラズマの最適化

研究課題名(英文)Optimization of laser plasma for in situ underwater surface elemental analysis

研究代表者

作花 哲夫 (Sakka, Tetsuo)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10196206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：水中の固体表面をパルスレーザーで照射したときに生成するプラズマの発光分光法による水中固体表面のその場元素分析では、明瞭な原子発光線を安定的に得ることが困難である。本研究では照射レーザーの時間プロフィールの違いがプラズマとキャビテーションバブルにおよぼす影響に着目し、より明瞭な原子発光線スペクトルが得られるような照射条件および発光スペクトル検出方法を探索すると同時に、そのような条件のレーザーを照射した場合に明瞭な原子発光線が得られる理由をプラズマ形成メカニズムの観点から解明した。

研究成果の概要(英文)：For in situ elemental analysis of solid materials submerged in water by the emission spectroscopy of the plasma generated by the pulsed laser irradiation of the solid surface in water, it is difficult to obtain stably well-defined atomic emission lines. In the present study we focused on the effects of the temporal profile of the irradiation laser upon the behavior of the plasma and the cavitation bubble, and tried to obtain clearer atomic emission lines by optimizing the irradiation conditions as well as the detection techniques for the emission spectra. Also, we tried to clarify the reason why such conditions give clear atomic emission lines from the point of view of the plasma formation mechanism.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：レーザープラズマ 水中プラズマ レーザー誘起ブレイクダウン分光法 キャビテーションバブル 発光分光

1. 研究開始当初の背景

固体ターゲット表面にパルスレーザーを集光照射すると固体表面から原子がアブレーションにより放出され、プラズマを形成する。ターゲットが空気中にある場合、プラズマからの発光のうち初期の強い連続スペクトルを検出しないように時間ゲートをかけて測定することにより、明瞭な発光スペクトル線が得られ、固体表面の元素分析に利用できる。このような測定はレーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS法)として知られている。ところが液体中のターゲットを照射した場合、ターゲット表面からの放出種の膨張が極度に抑制され、スペクトル線は大きく広がって元素分析が困難になる。液体中に生成するレーザープラズマは温度 8000 K、圧力はサブ GPa に達し、それとともにスペクトルも著しい衝突広がりの影響を受ける。気体中あるいは真空中のように希薄なプラズマが容易に得られる状況での照射条件や発光の計測条件を液体中の固体表面にそのまま適用したのではその場元素分析に利用できるスペクトルは得られない。

このような背景の中でわれわれは 2005 年に、通常用いられる数 ns のパルスの代わりに 100 ns 以上のロングパルスレーザーで水中の固体ターゲットを照射した場合、適当な遅延時間で検出器を時間ゲート動作させることにより元素分析に十分利用できるスペクトルが得られることを示した。さらにその後 2010 年には照射条件を調整することにより、いずれの時間においても著しく広がったスペクトルがほとんど見られない発光が得られる可能性を見出した。この発見は、通常超高密度と考えられる液相レーザープラズマでも、その生成方法を制御することにより比較的低密度なものが得られることを示唆しているという点で非常に重要である。一方、分析装置開発の観点からは、マイクロチップレーザーおよび時間ゲート機能がない検出器の使用は、装置の画期的な小型化かつ省電力化を可能にし、オンサイトでの液中その場元素分析の実現に大きく前進するものである。ただし、実用化のためには、照射パルスごとのスペクトル強度のばらつき、あるいはスペクトル形状や S/N 比が微量元素検出には不十分といった問題の解決が必要である。これらの問題は単純に励起レーザーの安定化やパルスエネルギーの増大といった対応では解決できないことがわかっており、試行錯誤による問題の解決は望めない状況である。したがって、さまざまな照射方法で得られるレーザープラズマおよびキャビテーションバブル(気泡)そのもの、あるいはその中に含まれる化学種の時間的変化および空間的分布がどのように決まるかを正確に理解し、上記の問題の解決につながるような最適なレーザー照射条件および発光の測定条件を見いだすというプロセスが必要である。

2. 研究の目的

水中の固体表面をパルスレーザーで照射したときに生成するプラズマおよび気泡の状態、およびその時間発展を解明するための実験手法を開発し、新規な視点でプラズマと気泡の関係を明らかにする。特に照射レーザーの時間プロファイルの違いがプラズマと気泡の関係におよぼす影響に着目する。また、100 μm オーダーといった小さな領域に閉じ込められた微小なプラズマ中の発光種の分布を調べる方法を開発し、発光スペクトルのプラズマ中での観測位置依存性についても調べる。これらの結果をもとに、明瞭な原子発光線スペクトルが得られるような照射レーザーの時間プロファイルおよび発光スペクトルの検出方法について、プラズマ形成メカニズムの観点から考察する。

3. 研究の方法

(1) ダブルおよび多パルス照射条件の最適化

2 台のレーザー発振器を使って 2 つのナノ秒パルス(パルス幅 20 ns 程度)を生成させ、時間差をつけて水中の銅ターゲットを照射し、生成するプラズマの発光スペクトルを測定する。2 つのパルスのパルスエネルギーおよび時間差を最適化し、明瞭な発光スペクトルが得られるようにする。同時に第 2 パルス照射時におけるプラズマおよび気泡の画像を撮像し、プラズマの状態とスペクトル形状との関係を調べる。さらに 10 パルス程度のパルス列で構成されるマルチパルスレーザーについても、明瞭なスペクトルが得られる条件をプラズマの存在状態の観点から調べ、照射レーザーの時間プロファイルの影響を明らかにする。

(2) スペクトルの空間分解計測

レーザープラズマの発光スペクトルは、プラズマ中のどの位置を測定するかによって異なる結果を与えられられる。水の存在によって閉じ込められた小さなプラズマ(直径 100 μm 程度)においても、周縁部は水による冷却効果のために低温であることが予想される。また、溶液中の物質がプラズマに取り込まれる場合、プラズマ中での分布が偏在することも考えられる。このような効果を明らかにするために、プラズマからの発光を 50 倍の対物レンズで拡大投影し、結像位置にコア径が 910 μm の光ファイバーを設置することにより、プラズマのある小さな領域(測定点)のみからの発光を 1 本のファイバーに導入する。ここでは、4 本のファイバーを同時に用い、結像分光器の入射スリットに接続することで、プラズマ中の 4 つの測定点それぞれのスペクトルを同時に測定する。この方法では、単一パルス照射で各位置のスペクトルの違いを検出できるため、パルスごとのばらつきによる誤差を含むことなく、プラズマ中の物質や温度の分布を求めることができる。

(3)観測位置の特定による発光スペクトル形状の向上

ロングパルス照射は一定の遅延時間の後には明瞭な発光線を与えるが、生成初期のプラズマからの発光は連続スペクトルに支配されているため、元素分析を目的とする発光スペクトル測定ではこの時間帯の発光を検出しないようにする工夫が必要である。通常はインテンシファイア付きの電荷結合素子 (ICCD) を用いた時間分解計測により初期の発光を受光しないようにする。しかしここでは、膨張後のプラズマの周縁部を光ファイバーにより位置選択的に測定することで、時間分解計測をすることなく初期発光の受光を回避し、明瞭な発光スペクトルを得る方法を検討する。

(4)初期気泡の観測

特にプラズマ生成初期は水による閉じ込め効果により非常に高い圧力になると考えられている。高圧あるいは高密度な状態では、スペクトル線は大きく広がり、分光分析には不都合である。水による閉じ込め効果を最小にするためには、プラズマ生成のタイミングに比べて気泡生成のタイミングができるだけ早いことが望ましいと考えられる。ここでは、パルス幅が 100 ns 以上のロングパルスレーザー照射と 20 ns 程度のショートパルスについて、レーザーパルス照射中における気泡を観察することで、数 100 ns 後の発光スペクトルの測定でロングパルスが明瞭なスペクトルを与える理由を解明することを試みる。通常生成初期の気泡は非常に強いプラズマ発光のためにシャドウグラフとして撮像することが困難であるが、単色 (532 nm) のレーザー光を背景光とし、干渉フィルターによって 532 nm 付近の狭い波長範囲のみを画像化することにより、プラズマからの発光に妨害されることなく、気泡のシャドウグラフを得る。異なるパルス幅のレーザー光照射による初期気泡を比較し、ロングパルス照射の優位性の理由について考察する。

4. 研究成果

(1)ダブルおよび多パルス照射条件の最適化

液相中の固体表面のレーザーアブレーションで生成するプラズマの発光にもとづくその場元素分析の実現に向けて、レーザーの照射方法と発光スペクトルの関係について調べた。通常、ダブルパルス照射では適当な時間ゲートをかけて測定することにより先鋭な原子発光スペクトルが得られる。ここでは時間ゲートなしで明瞭なスペクトルが得られるように、パルス間隔とパルスエネルギーの最適化を試みた。その結果、パルス間隔が 15-50 マイクロ秒、パルスエネルギーが 0.4 mJ (第 1 パルス) および 1.0 mJ (第 2 パルス) のときに自己反転構造が見られない先鋭なスペクトル線が得られ、時間ゲート測定する

ことなく液中その場元素分析が可能であることを示した。第 1 パルスで生成する気泡をシャドウグラフ法で観測すると、最適なスペクトルが得られる第 2 パルスのタイミングで気泡のサイズが最大になっていることがわかった。また、先鋭なスペクトルが得られるときに、気泡中のプラズマは液に接触することなく発光領域を形成していることがわかった。さらに、10-12 パルスのパルス列を発振するマルチパルスレーザーによる照射でも、時間ゲート測定することなく先鋭な原子スペクトルが得られる条件があることがわかった。マルチパルスレーザーの第 1 パルスによって生成する気泡の成長をシャドウグラフ法によって調べたところ、後発の パルスが気泡を照射していても、気泡は収縮し始めることがわかった。気泡の膨張収縮を記述する理論モデル (Rayleigh-Plesset 理論) と比較することにより、第 2 パルス以降はほとんど気泡の成長に寄与しないことがわかった。水中に圧力プローブを設置して衝撃波を測定したところ、第 1 パルスでは衝撃波が生成するものの、第 2 パルス以降では衝撃波は生成せず、気泡へのレーザーパルスの照射では固体表面のアブレーションのような爆発的な現象は起こらないことがわかった。

(2)スペクトルの空間分解計測

水溶液中に生成させたレーザープラズマの発光スペクトルを空間分解測定し、プラズマ中の二次元での物質分布と温度分布を実験的に求めることに初めて成功した。水中固体表面のパルスレーザー照射で生成するプラズマは 100 μm 程度と非常に小さく、その中心部分の温度は数千度であることが知られている。プラズマの周りは室温であるので、プラズマ内部には非常に大きな温度勾配がある。また、プラズマに取り込まれた物質がプラズマ中で分布をもつことも考えられる。これらのことは、定量分析を目的として発光スペクトルを測定する場合、測定位置を規定する必要があることを意味している。ここでは、塩化ナトリウム水溶液中に銅ターゲットを設置し、パルス幅 100 ns のロングパルスを集光照射することによりレーザープラズマを生成させ、発光スペクトルを得た。このとき、プラズマを拡大投影し、光ファイバーによって空間分解でスペクトル測定することにより、プラズマ中の温度分布と物質分布が精度よく得られた。スペクトルには、溶液に由来する Na 原子のピークとターゲットに由来する Cu 原子のピークが見られたが、それらのスペクトルを解析することによりプラズマ周縁部で溶液由来の Na の発光が相対的に強いことを見いだした。また、この分布を詳細に調べると、ターゲット表面に垂直な方向と平行な方向では、異なる分布を示すことが明らかになった。これはプラズマが球対称の形状でないことに起因する。

(3)観測位置の特定による発光スペクトル形状の向上

一般に水中に生成させたレーザーアブレーションプラズマは慣性の大きな水の存在のために、気体中のプラズマのように大きくは膨張できないが、気泡の膨張にともないわずかに膨張する。膨張後のプラズマの周縁部分のみのスペクトルを空間分解的に測定したところ、時間ゲート測定をしなくても、プラズマ生成初期に見られる強い連続スペクトルや大きく広がった線スペクトルは見られず、先鋭な原子発光線のみが得られることを見いだした。これは、強い連続スペクトルを与える生成初期のプラズマは、そのサイズが非常に小さいため、膨張後のプラズマの周縁部に対応する位置では発光していないためである。本方法は、時間分解測定をすることなく、生成初期の強い連続スペクトルを回避し、先鋭なスペクトル線を得ることができるとの示唆を得た。

(4)初期気泡の観測

水中 LIBS で先鋭な原子発光線スペクトルが得られる機構を明らかにするため、気泡とプラズマの関係に着目した。まず、パルスレーザー照射に対する気泡生成のタイミングを精密に測定する方法を確立した。パルス幅が 150 ns のロングパルスを用いた場合、パルスの立ち上がりの早い時点で気泡の発生が見られた。これは照射中に気泡が存在し、レーザーのエネルギーが直接気泡に与えられることを示している。これに対して、パルス幅が 20 ns の場合、パルス照射中は明確な気泡が見られず、干渉フィルターでほとんどの発光を遮断しているにもかかわらず表面付近に強い発光がみられた。この部分は後に膨張するが、そのときにはパルスはすでに終わっているため、気泡にレーザーのエネルギーが直接与えられることがない。ロングパルスが明瞭な発光スペクトルを与える理由は、主として気泡生成後の比較的希薄なプラズマにレーザーのエネルギーが与えられるためであるとの示唆を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- (1) Tetsuo Sakka, Ayaka Tamura, Ayumu Matsumoto, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, Blair Thornton
Effects of pulse width on nascent laser-induced bubbles for underwater laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 査読あり, Vol. 97, 2014, 94-98
DOI:10.1016/j.sab.2014.05.009
- (2) Blair Thornton, Tetsuo Sakka, Tomoko Takahashi, Ayaka Tamura, Tatsuya Masamura, Ayumu Matsumoto,

Spectroscopic measurements of solids immersed in water at high pressure using a long-duration nanosecond laser pulse, Applied Physics Express, 査読あり, Vol. 6, No. 8, 2013, 082401 (4頁)

DOI:10.7567/APEX.6.082401

- (3) Ayaka Tamura, Tetsuo Sakka, Kazuhiro Fukami, Yukio H. Ogata, Dynamics of cavitation bubbles generated by multi-pulse laser irradiation of a solid target in water, Applied Physics A, 査読あり, Vol. 112, No. 1, 2013, 209-213
DOI:10.1007/s00339-012-7291-x
- (4) Ayumu Matsumoto, Ayaka Tamura, Kazuhiro Fukami, Yukio H. Ogata, Tetsuo Sakka, Single-pulse underwater laser-induced breakdown spectroscopy with nongated detection scheme, Analytical Chemistry, 査読あり, Vol. 85, No. 8, 2013, 3807-3811
DOI:10.1021/ac400319v
- (5) Ayumu Matsumoto, Ayaka Tamura, Kazuhiro Fukami, Yukio H. Ogata, Tetsuo Sakka, Two-dimensional space-resolved emission spectroscopy of laser ablation plasma in water, Journal of Applied Physics, 査読あり, Vol. 113, No. 5, 2013, 053302 (7頁)
DOI:10.1063/1.4789968
- (6) Tetsuo Sakka, Ayaka Tamura, Takashi Nakajima, Kazuhiro Fukami, Yukio H. Ogata, Synergetic effects of double laser pulses for the formation of mild plasma in water: Toward non-gated underwater laser-induced breakdown spectroscopy, Journal of Chemical Physics, 査読あり, Vol. 136, No. 17, 2012, 174201 (5頁)
DOI:10.1063/1.4709391

〔学会発表〕(計21件)

- (1) 作花哲夫、水中レーザー誘起ブレイクダウン分光法：キャビテーションバブルの制御によるプラズマの最適化、先端計測技術の応用展開に関するシンポジウム 鉄鋼、化学工学、エネルギー関連技術への適用技術、12月19~20日、徳島大学
- (2) 作花哲夫、田村文香、松本 歩、西 直哉、深見一弘、Blair Thornton、水中レーザープラズマの生成とレーザー誘起ブレイクダウン分光法によるその場元素分析、東北大学金属材料研究所ワークショップ 金属材料の高度利用、省資源化、及び循環利用に資する分析・解析技術、2013年12月16~17日、東北大学金属材料研究所、仙台
- (3) 田村文香、松本 歩、深見一弘、西 直

- 哉、作花哲夫、レーザー誘起ブレイクダウン分光法による水中その場元素分析における初期気泡とレーザープラズマの観察、第59回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会、2013年11月28日～12月1日、石垣市民会館、石垣市
- (4) A. Matsumoto, A. Tamura, K. Fukami, Y. H. Ogata, T. Sakka, Space-resolved emission spectroscopy of the plasma generated by laser ablation in water, 12th International Conference on Laser Ablation (COLA2013), October 6-11, 2013, Ischia, Italy
- (5) A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, Y. H. Ogata, N. Nishi, T. Sakka, Optimizing the plasma-in-the-bubble structure for improvement of underwater laser-induced breakdown spectra, The 7th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMS-LIBS2013), September 16-20, 2013, Bari, Italy
- (6) A. Matsumoto, A. Tamura, K. Fukami, Y. H. Ogata, N. Nishi, T. Sakka, Non-gated underwater LIBS by the combination of long-pulse irradiation and space-resolved emission spectroscopy, The 7th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMS-LIBS2013), September 16-20, 2013, Bari, Italy
- (7) T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, Y. H. Ogata, N. Nishi, B. Thornton, Laser plasma generation in water and application to underwater LIBS, The 7th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMS-LIBS2013), September 16-20, 2013, Bari, Italy
- (8) 田村文香、松本 歩、深見一弘、尾形幸生、作花哲夫、レーザー誘起ブレイクダウン分光法による水中その場元素分析のための最適なレーザープラズマの検討、第73回分析化学討論会、2013年5月18～19日、函館
- (9) 松本 歩、田村文香、深見一弘、尾形幸生、作花哲夫、シングルパルスレーザー照射による液中プラズマのゲート動作なしでの分光分析、第60回応用物学会春季学術講演会、2013年3月27～30日、厚木
- (10) 作花哲夫、液相レーザーアブレーションプラズマの発光スペクトルとその場元素分析への応用、東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究ワークショップ「局所高密度励起の化学と応用」、2012年12月7～8日、横浜
- (11) 作花哲夫、水中でのレーザープラズマの生成と水中固体表面のその場元素分析への応用、第14回関西表面技術フォーラム、2012年11月29～30日、宇治
- (12) T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, Y. Qin, T. Nakajima, K. Fukami, Y. H. Ogata, Optical emission spectroscopy of laser ablation plasma in water and application to underwater LIBS, The 13th Symposium on Advanced Photon Research, 2012年11月15～16日, Kizu, Japan
- (13) A. Tamura, A. Matsumoto, T. Sakka, K. Fukami, Y. H. Ogata, Low-power multi-pulse laser as an excitation source for underwater laser-induced breakdown spectroscopy, 7th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, 2012年9月29日～10月4日, Luxor, Egypt
- (14) T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, Y. H. Ogata, Y. Qin, T. Nakajima, T. Takahashi, B. Thornton, Effects of irradiation scheme on underwater LIBS, 7th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, 2012年9月29日～10月4日, Luxor, Egypt
- (15) T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, Y. H. Ogata, Effects of irradiation process upon the laser plasma formation in water for in situ LIBS measurement, KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, 2012年9月9～12日, Trondheim, Norway
- (16) A. Matsumoto, A. Tamura, T. Sakka, K. Fukami, Y. H. Ogata, Laser-induced breakdown spectroscopy in water by using long-pulse laser ablation, 2012 ASLO Aquatic Sciences Meeting, 2012年7月8～13日, Ohtsu, Japan
- (17) A. Tamura, A. Matsumoto, T. Sakka, K. Fukami, Y. H. Ogata, Non-gated underwater laser induced breakdown spectroscopy with double pulse and multi-pulse laser irradiation, 2012 ASLO Aquatic Sciences Meeting, 2012年7月8～13日, Ohtsu, Japan
- (18) A. Tamura, T. Sakka, K. Fukami, Y. H. Ogata, Continuum-free emission spectrum measurement without time-gating for underwater laser-induced breakdown spectroscopy, 11th International Conference on Laser Ablation, 2011年11月14～18日, Playa del Carmen, Mexico
- (19) 田村文香、作花哲夫、深見一弘、尾形幸生、水中レーザープラズマ発光分光におけるゲート動作なしでの明瞭な原子発光線観測、第72回応用物理学会学術講

演会、2011年8月31日、山形大学、山形市

- (20) 作花哲夫、田村文香、深見一弘、尾形幸生、液相レーザーアブレーションプラズマの発光スペクトルとその場元素分析への応用、ミニシンポジウム「液相中の固体とレーザー光との相互作用:ナノ材料作製のための基礎から応用」、2011年6月11日、香川大学幸町キャンパス、高松市
- (21) T. Sakka, Application of multipulse microchip laser to in situ under-water laser induced breakdown spectroscopy, 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 2011年5月27日, Chiang Rai, Thailand

6. 研究組織

(1) 研究代表者

作花 哲夫 (SAKKA, Tetsuo)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10196206

(2) 連携研究者

深見 一弘 (FUKAMI, Kazuhiro)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60452322