

レーザーの特長を利用した研究開発 II
Research developments using excellent properties of lasers II

(3) 水中レーザープラズマの発光スペクトル

(3) Emission spectra of laser-produced plasma in water

*作花 哲夫¹
¹京都大学

1. はじめに

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) は、試料の前処理が不要であるため、その場分析への応用が期待されている。特に水中の多様な固体物質をその場分析する方法は限られているため、水中 LIBS は重要なテーマである。一般に水中 LIBS には、プラズマの自由な膨張が阻害され、定量性のある原子発光線スペクトルが得られないという困難さがある。また、気相中と異なり、水中でのプラズマ生成は気泡の生成を伴う必要があり、そのメカニズムは複雑である。水中 LIBS を定量分析として確立するためには、試料を化学量論的にアブレーションさせ、また、高温・希薄で安定なプラズマを生成させ、さらにプラズマ内でクラスター化などの化学反応が進行する前に発光スペクトルを測定することが必要である。本講演では、水中 LIBS に関して我々が行ってきた研究を中心に述べる。

2. 水中 LIBS

2-1. ロングパルス LIBS

水中 LIBS では、気泡の中に安定なプラズマを生成させることが必要であるが、その方法としてダブルパルス照射が提案された[1]。この方法では、第1パルスで生成された気泡が成長した後に、第2パルスで気泡中のターゲットを照射することで、明瞭な原子発光線スペクトルが得られる希薄なプラズマを生成させている。一方、パルス幅~150 ns といった長いナノ秒パルス (ロングパルス) を照射することでも明瞭な原子発光線スペクトルが得られる[2]。この方法では、30 MPa の静水圧までスペクトルが大きく変化しないことがわかっており[3]、深海における海底探査への応用が期待されている[4]。ロングパルス照射によって明瞭なスペクトルが得られるメカニズムの解明を目指して、プラズマ生成初期におけるダイナミクスを調べた結果、短いパルスの場合と異なり、プラズマ発光に対する気泡生成のタイミングが比較的早いことがわかった[5]。これにより、ロングパルス照射では単一パルス照射であっても希薄なプラズマが得られ、明瞭な原子発光線スペクトルが得られると考えられる。

2-2. プラズマ中での化学過程

LIBS では、通常プラズマ中の遊離原子を計測するため、二原子分子やクラスター生成によって遊離原子の密度が低下すると、測定結果の定量性は低下する。生成初期のプラズマの温度は 6000 K 以上であり、多くの原子は遊離原子として存在する。しかし、LIBS 計測は、プラズマが膨張して希薄になったあと (遅延時間~500 ns) であるため、遊離原子密度の低下を考慮する必要がある。我々は、透過スペクトルによって原子密度を測定し、その減少が二原子分子生成の平衡論によって説明できることを明らかにした。

さらに、温度が低下したプラズマでは、熱力学的な解析の前提となる熱平衡性が著しく低下することが考えられる。現在、速度論にもとづくプラズマ内でのクラスター生成反応の解析について検討している。

参考文献

- [1] A.E. Pichahchy, D.A. Cremers, M.J. Ferris, *Spectrochim. Acta B* 52, 25–39 (1997).
[2] T. Sakka, H. Oguchi, S. Masai, K. Hirata, Y.H. Ogata, M. Saeki, H. Ohba, *Appl. Phys. Lett.* 88, 061120 (2006).
[3] B. Thornton, T. Sakka, T. Takahashi, A. Tamura, T. Masamura, A. Matsumoto, *Appl. Phys. Express* 6, 082401 (2013).
[4] B. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki, T. Ohki, K. Ohki, *Deep-Sea Research I* 95, 20–36 (2015).
[5] T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, N. Nishi, B. Thornton, *Spectrochim. Acta B* 97, 94–98 (2014).

*Tetsuo Sakka¹

¹Kyoto Univ.