

**京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書**

2019年 4月 24日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 工学研究科

職 名 教授

氏 名 作花 哲夫

助 成 の 種 類	<b>平成30年度 ・ 研究活動推進助成</b>			
申請時の科研費 研究 課 題 名	水中におけるレーザープラズマのダイナミクスと発光スペクトルの不安定性			
上記以外で助成金を 充 当 した 研 究 内 容	水中LIBSのスペクトルがパルスごとに大きく変動する原因を解明するための研究を行った。スペクトルから得られる原子の励起温度と元素組成比のパルスごとの変動を調べ、変動の大きさを評価した。また、同一プラズマからの発光スペクトルを異なる計測系で同時に測定し、両者を比較することでスペクトルの変動の原因を考察した。			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) ・作花哲夫「水中レーザープラズマの発光スペクトル」日本原子力学会2018年秋の年会、2018年9月7日 ・作花哲夫「Analysis of cluster formation reactions in laser-induced plasma for LIBS measurement」日本鉄鋼協会第176回秋季講演大会国際セッション、2018年9月21日			
成 果 の 概 要	<b>研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)</b>			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	<b>1,000,000</b> 円		
	使用した助成金額	<b>1,000,000</b> 円		
	返納すべき助成金額	<b>0</b> 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		旅費	185,340円	
		備品(実験装置)	799,200円	
		消耗品	8,960円	
学会参加費		6,500円		
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 貴財団の研究活動推進助成は、使途の制約が少ないこともあり、大変有効に使わせていただくことができました。おかげさまで本テーマの研究が継続でき、今後につなげることができました。科研費が不採択だったときに非常にありがたい制度であり、今後とも継続していただけたら幸いです。			

## 成果の概要／作花哲夫

**【研究内容】** レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) は、パルスレーザーでターゲットを照射し、過渡的に生成するプラズマの発光スペクトルを時間ゲート計測することによりターゲット構成元素を定性・定量分析する技術である。この方法は、試料の前処理が不要であるという特徴があるため、さまざまな現場におけるその場分析への応用が期待されている。特に水中の固体物質をその場元素分析する方法が非常に限定されているため、水中 LIBS は重要なテーマである[1]。一般に、パルスレーザー照射によって水中に生成したプラズマの場合、周囲の水によりその自由な膨張が阻害される。そのため、プラズマ中の発光種である原子の密度は、LIBS 計測のタイミングでは非常に高く、定量性のある原子発光線スペクトルが得られない。われわれはこれまでに、パルス幅~150 ns といった長いナノ秒パルス (ロングパルス) で照射することにより、明瞭な原子発光線スペクトルが得られることを示している[2]。パルス幅が長い場合、プラズマが発光するタイミングよりも前に気泡が生成し、プラズマが比較的容易に膨張できるためと考えている[3]。この方法では、30 MPa の静水圧下でもスペクトルが劣化しないことがわかっており[4]、深海における海底探査への応用が期待されている[5]。しかしながら、パルスレーザーによるプラズマ生成は過渡現象であり、ロングパルスを用いた場合でも得られる LIBS スペクトルがパルスごとに大きく変動するという重大な問題が残っている。この変動の影響は、定量分析を行いたい場合には特に深刻である。そこで、本研究では、水中 LIBS のスペクトルがパルスごとに大きく変動する原因を解明するための手がかりを得るための研究を行った。まずスペクトルから得られる原子の励起温度と元素組成比のパルスごとの変動を調べ、変動の大きさを評価した。次に、同一プラズマからの発光スペクトルを異なる計測系で同時に測定し、両者を比較することでスペクトルの変動の原因を考察した。

**【実験】** レーザー照射はロングパルスによって行った。ポッケルスセルを用いた Q スイッチ式のパルス Nd:YAG レーザー (波長 1064 nm、パルス幅 120 ns、エネルギー13 mJ) によって、水中の銅亜鉛合金ターゲット (銅/亜鉛比は 65/35) を、焦点距離 70 mm のレンズを用いて集光照射した。銅亜鉛合金ターゲットのアブレーションによって生成したプラズマの発光を、光ファイバーを用いて分光器に導入し、スペクトルをインテンシファイア付き CCD (ICCD) 検出器で測定した。同一のプラズマのスペクトルを二つ測定する場合は、プラズマの発光を、光ファイバーに集光する途中でビームスプリッターを用いて分割し、二台の ICCD 付き分光器にそれぞれ別の光ファイバーバンドルを用いて導入した。なお、スペクトルの解析は、510 nm、515 nm、522 nm の Cu の発光線、481 nm の Zn の発光線を用い、局所熱平衡を仮定した。

**【結果と考察】** スペクトルから得られた Cu の励起温度は、レーザーパルス照射からの遅延時間が 900 ns から 2000 ns までの間に~8000 K から~5000 K まで減少した。それぞれの遅延時間で得られた温度の標準偏差は 1000 K 程度であった。一方、亜鉛と銅の組成比は、同じ遅延時間の範囲で徐々に減少傾向にあったが、各遅延時間における標準偏差は非常に大きく、信頼できる値は得られなかった。さらに、同一のプラズマからの発光を分割して二つの計測系 (光ファイバー分光器-ICCD 検出器) で計測した場合でも、組成比は両者で一致しない場合があった。同じ光を計測しているにも関わらず異なる結果が得られる理由として考えられる

こととして、プラズマの異なる発光位置からの光をファイバーに導入していたことが考えられる。このことは、プラズマ中で場所によって亜鉛と銅の組成比が異なり、プラズマのどの位置を測定するかによってスペクトルが大きく異なることを意味している。

**【今後の展望】** 今後、パルスレーザーで水中に生成させたプラズマについて、高い位置分解能で計測したスペクトルにもとづき、プラズマ内部での物質および温度の分布を詳しく調べる必要がある。さらに、プラズマ中の測定位置を特定して計測することで、安定なスペクトルが得られることを確認する。そのようにして得られた知見をもとに、精度の高い水中LIBS計測法を確立する。

#### 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] T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, N. Nishi, B. Thornton, *Spectrochim. Acta B* 97, 94–98 (2014).
- [4] B. Thornton, T. Sakka, T. Takahashi, A. Tamura, T. Masamura, A. Matsumoto, *Appl. Phys. Express* 6, 082401 (2013).
- [5] 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)