

フェムト秒レーザーをアブレーションに用いた
ダブルパルスブレイクダウン発光分光における
Gd プラズマの発光特性に大気プラズマが与える影響
(受託研究)

Emission Characteristics of Gadolinium Plasma in Orthogonal Double-pulse Laser
Breakdown Spectroscopy Using Femto and Nanosecond Laser
(Contract Research)

丸山 庸一郎 大場 正規 赤岡 克昭 宮部 昌文 若井田 育夫
Yoichiro MARUYAMA, Masaki OHBA, Katsuaki AKAOKA, Masabumi MIYABE
and Ikuo WAKAIDA

原子力基礎工学研究部門
環境・放射線工学ユニット
Division of Environment and Radiation Science
Nuclear Science and Engineering Directorate

July 2010

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2010

フェムト秒レーザーをアブレーションに用いたダブルパルスブレイクダウン発光分光における
Gd プラズマの発光特性に大気プラズマが与える影響
(受託研究)

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究部門 環境・放射線工学ユニット

丸山 庸一郎、大場 正規、赤岡 克昭、宮部 昌文、若井田 育夫

(2010 年 2 月 1 日受理)

フェムト秒レーザーをアブレーションに用いたダブルパルスブレイクダウン発光分光法を用いてアブレーションレーザー焦点位置及び大気プラズマが Gd プラズマの発光特性に与える効果を測定し、ブレイクダウン分光の発光の最適化に必要なデータを集めた。これにより以下の結果を得た。シングルパルス及びダブルパルス照射とも焦点位置を最適化した場合、ダブルパルス再加熱モードで、シングルパルスの場合の最大約 200 倍高い発光強度が得られた。アブレーションレーザー焦点位置として試料表面から約 9 mm が最適であることがわかった。大気プラズマ位置の試料表面からの距離 (δx) をパラメータとして発光強度を測定すると、1~1.2 mm が最適な大気プラズマ位置であることがわかった。アブレーションプラズマに対する大気プラズマ位置 (δy) をパラメータとした発光強度の測定によって、大気プラズマの最後尾がアブレーションプラズマ中に存在する $\delta y=0.5\sim 1$ mm の条件で発光強度が最大になることがわかった。レーザー照射時間差依存性の測定によって $\delta x=0.8$ mm、 $\delta y=0.5$ mm、レーザー照射時間差約 8 μs で最大の発光強度が得られた。スペクトル幅は再加熱レーザーパルスエネルギーに依存せずほぼ一定で、本法によってスペクトル幅の広がりを抑えながら高い発光強度の得られることがわかった。

本報告は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成21年度「低除染TRU燃料の非破壊・遠隔分析技術開発」の成果です。

原子力科学研究所（駐在）：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Emission Characteristics of Gadolinium Plasma in Orthogonal Double-pulse
Laser Breakdown Spectroscopy Using Femto and Nanosecond Laser
(Contract Research)

Yoichiro MARUYAMA, Masaki OHBA, Katsuaki AKAOKA, Masabumi MIYABE
and Ikuo WAKAIDA

Division of Environment and Radiation Science
Nuclear Science and Engineering Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 1, 2010)

The effects of the air plasma on the emission characteristics of Gd plasma were studied in double-pulse LIBS with a femtosecond laser as an ablation source and data required for optimization of the LIBS were collected. As a result, about 200-times higher emission intensity in the double-pulse reheating mode was obtained than the emission in the single-pulse method. And the optimum ablation laser focus position was about 9 mm from the sample surface, and the emission was maximized with the δx of 1.0~1.2 mm and δy of 0.5~1.0 mm. Moreover, it was also shown that the emission intensity was highest at the pulse delay time of 8 μs with the δx of 1.0 mm and δy of 0.5 mm. The spectral width of the emission did not depend on the reheating laser pulse energy, and the high emission intensity could be obtained without the spectral broadening.

Keywords: Double-Pulse LIBS, Plasma Emission, Femtosecond Laser

Present study is the result of “Development of laser remote analysis for low-decontaminated TRU fuel” entrusted to Japan Atomic Energy Agency by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan (MEXT).

目次

1. はじめに	1
2. 実験装置の構成	2
3. 結果と考察	3
3.1 発光強度のアブレーションレーザー焦点位置依存性	3
3.2 発光強度の大気プラズマ・試料間距離 (δx) 依存性	5
3.3 発光強度のプラズマ間距離 (δy) 依存性	6
3.4 発光強度のレーザー照射時間差依存性	6
3.5 発光強度の再加熱レーザーエネルギー依存性	7
4. おわりに	8
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental setup	2
3. Results and discussion	3
3.1 Effect of ablation laser focusing lens position	3
3.2 Effect of distance between sample and air plasma	5
3.3 effect of distance between two plasmas	6
3.4 Effect of pulse delay time	6
3.5 Effect of reheating laser energy	7
4. Conclusion	8
References	9

This is a blank page.

1. はじめに

レーザーを使った発光分光分析法（LIBS: Laser Induced-Breakdown Spectroscopy）は、試料の調整が不要、測定時間が短い、遠隔からの測定が可能など、他の分析法にない利点を有している。このため我々は、将来の原子炉用燃料として考えられているアクチノイド元素を含む低除染燃料の元素分析法の一つとして本法に関する技術開発を行っている。しかし、LIBSは質量分析計など他の分析法に比べて感度や精度が低いといった短所があり、これら感度や精度の向上にはプラズマの発光条件の最適化が不可欠である。発光条件の最適化には、観測時間のような時間領域やプラズマ発光の観測場所等の空間領域条件についてデータを収集し、検討を行う必要がある¹⁾。しかし、これらは相互に関連しているため、最適な測定条件の選定にはこれらを互いに変化させながらデータを取得しなければならない。例えば、一本のレーザー光でアブレーションとブレイクダウンを行なうシングルパルス法による発光分光分析では、アブレーションレーザーエネルギー、雰囲気ガス種類、雰囲気ガス圧力、観測時間、及び観測位置の5つの条件の最適化が必要である。しかし、例えば、エネルギーが一定でも、雰囲気ガス圧力を変化させると発光強度とプラズマ長が変わり、最適な観測位置（発光のピーク位置）も変化する²⁾。

更なる感度の向上を図るには、二つのレーザーを使用したダブルパルス法がある。この方法には、三つのレーザー照射モード：プリパルスモード、再加熱モード、及び同軸加熱モードがあり、世界各所で研究開発が進められている^{3, 4, 5)}。ここでプリパルスモードはアブレーションレーザーの照射に先立って試料表面近傍の大気中にプラズマを生成し、その後、適当な時間を置いてアブレーションレーザーを試料に照射してアブレーションプラズマを生成し、この二つのプラズマ間の相互作用によってアブレーションプラズマからの発光を増大させる方法である。再加熱モードは、最初にアブレーションプラズマを生成し、このプラズマに再加熱レーザーを照射してアブレーションプラズマの発光を増加させる方法である。以上二つの方法は、通常、アブレーションレーザーとプリパルス、または再加熱レーザーを直交して照射する。他方、同軸加熱モードは、プリパルス及び再加熱の両者においてアブレーションレーザーとアブレーションプラズマ加熱用レーザーを同軸にして試料に入射する方法である。同軸照射モードはアブレーションレーザーとアブレーションプラズマ加熱用レーザーの焦点位置を独立に変化させることや、それぞれのレーザー照射効果の分離が難しいため、実験では二本のレーザー光を直交させるプリパルス及び再加熱モードについてその発光特性を測定した。

この2本のレーザー光を直交させるダブルパルス法における発光条件の最適化では、レーザー光の照射方式（プリパルス及び再加熱モード）の最適化に加えて、アブレーションレーザーの試料表面からの焦点位置、二つのレーザーパルスの照射時間差、アブレーションプラズマと大気プラズマの空間的な位置関係、大気プラズマ生成用レーザーエネルギーの最適化が必要になる。この時、二つのレーザーの照射時間差と二つのプラズマの空間的な位置は互に関連があり、発光特性に大きな影響を与えるので、これらの条件をパラメータとして一連のデータを取得する必要がある。

これまではスペクトル構造の簡単な銅プラズマにおいて、アブレーションプラズマと大気プラズマの位置関係については、主として大気プラズマの試料表面からの位置のみを考慮してきた。

しかし、レーザー光が互いに直交する照射方法では、アブレーションプラズマに対する大気プラズマの位置が、大気プラズマ発生位置の安定性⁶⁾に影響を与えて発光強度も変化する。このため、今回はウランを模擬できるスペクトル構造の複雑なガドリニウム(Gd)プラズマを用いて、これらパラメータについて定量的なデータを収集する目的で実験を行った。さらに、イメージングについては ICCD カメラに加えて、CCD カメラによるプラズマのイメージングを行い、長時間露光時のプラズマの振る舞いを観測し、比較・検討を行ったので報告する。

2. 実験装置の構成

Fig.1 は、アブレーションプラズマ発生に短パルスレーザーを、大気プラズマ発生にナノ秒レーザーを用いるダブルパルスレーザーブレイクダウン発光分光測定における実験装置の構成図である。アブレーションレーザーは、パルス幅約 100 fs、発振波長 800 nm、の Ti:サファイアレーザーで、ビームは長軸約 25 mm、短軸約 22 mm の楕円形である。大気プラズマ発生用レーザーは、波長 532 nm、パルス幅約 10 ns の Nd:YAG レーザーで、ビーム径は約 6 mm である。実験においてこれら 2 台のレーザーのパルスエネルギーは、それぞれ 2 mJ 及び 30 mJ に設定した。なお、発光強度の大気プラズマ用レーザーエネルギー依存性の測定では Nd:YAG レーザーのエネルギーを 30 mJ から 100 mJ までの間で変化させた。Ti:サファイア発振器からの 50 MHz のトリガ信号はパルス発生器で 10 Hz に分周する。分周した信号を Ti:サファイア励起用 Nd:YAG レーザー並びに大気プラズマ発生用 Nd:YAG レーザー及び ICCD カメラに供給することによって、これら 2 台のレーザー及び発光測定用 ICCD カメラを同期して駆動する。それぞれのレーザー及び ICCD カメラにはデジタル遅延発生器があり、これらによってそれぞれ任意に遅延時間を設定する。2 つのレーザーパルスの時間差は 2 個の PIN フォトダイオードで測定する。

アブレーションレーザーパルスは、試料表面に垂直に入射してアブレーションプラズマを、また、大気プラズマ発生用パルスは、アブレーションレーザーパルスに対して垂直に、かつ試料から離れた大気中に入射して大気プラズマを生成する。試料からの発光は、紙面に垂直な方向に配置した 2 枚の集光レンズで光ファイバーに集光する。光ファイバーを出た発光は波長分解能約 0.1 nm の分光器（焦点距離 25 cm、ツェルニーターナ型分光器（Oriel 社製 MS257 型分光器）で分光し、そのスペクトルは ICCD カメラで記録され、このスペクトルから発光強度を求める。ICCD カメラのゲインは 100 に設定した。プラズマのイメージは、CCD カメラまたは分光器から外した ICCD カメラにレンズ及び拡大用レンズを取り付けて測定する。Gd 金属試料は回転台上に設置し、アブレーションによる表面形状の変化の影響を少なくするようにした。スペクトル測定時の積算回数は 50 回（測定時間 5 秒）である。

Fig.2 は試料周辺の光学素子の配置で、アブレーションプラズマは、レーザーパルス 1 で、大気プラズマは、レーザーパルス 2 で発生させる。アブレーションレーザーパルス及び大気プラズマレーザーパルスの焦点位置は、マイクロメータ付の光学ステージによってレンズ 3 及び 4 を移動させて調整する。試料表面に対する大気プラズマの位置は、レンズ 4 及びミラー 5 を 1 個の光学ステージ上に搭載し、これをマイクロメータで移動させて調整する。それぞれのマイクロメータの位置分解能は 0.01 mm である。2 本のレーザーパルスで発生するアブレーション及び大気プラ

ズマの位置は紙面に垂直に配置された CCD カメラ 6 によってモニターする。大気プラズマの長さはエネルギーによって変化するので、レーザーのエネルギーを変えた場合は、アブレーションプラズマの中心と大気プラズマの距離を調整する。また、この CCD カメラによってプラズマのイメージングも行う。

Fig.3 は、試料に照射されるレーザー、アブレーションプラズマ及び大気プラズマの空間的な配置を示したものである。アブレーションプラズマに対する大気プラズマの高さは、アブレーションプラズマがある場合、その生成位置が変化するため、アブレーションレーザーを入射しない状態で位置を定義する。即ち、アブレーションレーザーを入射しない状態で大気プラズマの最後尾がアブレーションプラズマの中心と同じ高さの場合を基準位置 ($\delta y=0$ mm) とし、アブレーションプラズマより上にある場合（大気プラズマの最後尾がアブレーションプラズマを通過しない場合）をマイナス (-)、下にある場合（大気プラズマの最後尾がアブレーションプラズマを通過する場合）をプラス (+) とする。大気プラズマと試料表面の距離を大気プラズマ位置 (δx) とし、アブレーションプラズマの中心と大気プラズマの最後尾をプラズマ間の距離 (δy) と定義する。

3. 結果と考察

3.1. 発光強度のアブレーションレーザー焦点位置依存性

アブレーションレーザー焦点位置の効果を CCD カメラによって観測した。Fig.4 は、アブレーションレーザー焦点位置が試料表面から -13、1、9 mm で撮影した Gd プラズマである。焦点位置のマイナスは焦点位置が大気中に、ゼロはほぼ試料表面上に、プラスは試料内部にあることを示している。Fig.4 (1) はダブルパルス再加熱モード時のプラズマイメージで、アブレーションパルスエネルギー 2 mJ、再加熱レーザーパルスエネルギー 30 mJ、レーザー照射時間差 10 μ s、 $\delta x=1$ mm、 $\delta y=0.5$ mm、CCD カメラレンズの f 値は 16 である。焦点位置が -13 mm の場合、アブレーションレーザー光の焦点は大気中にある。即ち、一度集光されたレーザー光がわずかに広がって試料に照射されるような配置である。この場合、実際にアブレーションプラズマが存在する状態では、大気プラズマの最後尾は最初に設定した位置より上で、すなわち、 δy がマイナスの位置で発生しているが、安定した Gd プラズマが観測できる。

集光レンズ焦点位置が 1 mm、すなわち、アブレーションレーザー光の焦点がほぼ試料表面上にある場合、図では大気プラズマが最初に設定した位置近くで発生しているようであるが、実際は、発生位置が不安定で、ショット毎にその発生位置が変動する。この結果、観測される Gd プラズマは小さく、かつ暗い。焦点位置が 9 mm の場合は、アブレーションレーザーの焦点が試料内部にあるような条件である。この場合、大気プラズマは Gd プラズマ全体にわたって発生し、この結果、プラズマは大きく、かつ明るい。また、Gd プラズマは安定している。このイメージから、ダブルパルス照射では、アブレーションレーザーの焦点が試料内部にあるような条件で Gd プラズマは大きく、発光強度も高くなることがわかる。

Fig.4 (2) は、(1) と比較のために測定したシングルパルス照射時のイメージである。アブレーションレーザー焦点位置及び CCD カメラレンズの f 値は (1) と同じである。焦点位置 -13 mm ではアブレーションレーザーの強度が低いため CCD カメラの絞り値 $f=16$ では、Gd プラズマを観測

することはできない。焦点位置を試料表面から 1 mm 内側に移動すると、アブレーションレーザー光強度が上がり、この結果、アブレーションレーザー方向に拡散する Gd プラズマを観測することができる。アブレーション方向に伸びる薄いプラズマはレーザー光の焦点が試料上或いは試料近辺にある場合の特有のものである。(1) の焦点位置 1 mm においても同様の噴出しが観測でき、(1) のプラズマはほとんど大気プラズマと相互作用していないことがわかる。最も右側のイメージは焦点位置 9 mm の場合のイメージであり、1 mm の場合と異なり、中央の長い噴出しは観測されないが、プラズマが上下方向に多少大きくなったように見える。このように、シングルパルスレーザー照射では、焦点位置 1 mm 付近、即ち、アブレーションレーザーの焦点位置が試料表面近傍で発光強度が高くなることがわかる。

Fig.4 (3) は (2) と同じ条件で CCD カメラレンズの f 値を 3.5 にした場合の Gd プラズマのイメージである。焦点位置-13 mm では、試料表面近くに小さな半円形の Gd プラズマを観測することができる。焦点位置を 1 mm の位置に移動すると中央の噴出しが強く観測されるばかりではなく、アブレーションレーザー光の照射部分から幾筋もの輝線が筋上に扇状に放出される様子が観測できる。この輝線は焦点位置が 1 mm 近傍、すなわち、アブレーションレーザーの焦点が試料表面近傍にある場合のみ観測される。これは、レーザー光の焦点が試料表面付近にあつてレーザー強度が高いため、Gd 金属がクラスター状或いは微小粒子状で飛び出し、これが輝線状の筋として観測されたものではないかと考えられる。このように短パルスレーザーをアブレーション光源として用いるシングルパルス法では、レーザー光の焦点が試料表面或いはその近辺にある場合、クラスター或いは微小粒子の噴出が観測される。また、アブレーションレーザーの焦点が試料内部にある場合の方が試料外側の大気中にある場合より発光強度は高く、プラズマ体積も大きい。最も右側のイメージはレンズ焦点位置が 9 mm の場合のイメージである。この位置ではレンズ位置 1 mm のような輝線は観測されない。

Fig.5 は、シングルパルス法及びダブルパルス再加熱モードにおいてアブレーションレーザー焦点位置を変化させた場合の波長 409 nm の発光強度の変化を示したものである。シングルパルス及びダブルパルス照射による発光は、それぞれ最適な観測位置、即ち、シングルパルスの発光はダブルパルスより 0.9 mm 試料に近い位置で測定した。ダブルパルス法におけるレーザー照射時間差は $10 \mu\text{s}$ 、大気プラズマ位置は試料から 1 mm、アブレーションプラズマの中央と大気プラズマ最後尾の高さの差は約 0.5 mm である。シングルパルス法のアブレーションエネルギー 2 mJ 及び 4 mJ である。シングルパルス照射ではアブレーションレーザーの焦点位置が試料表面近傍にある場合より約 3 mm 離れた場合に発光強度が最大になる。一方、ダブルパルス照射では、焦点位置が試料表面に近い 1 mm で発光強度が低く、焦点位置が試料から離れている状態、即ち、レーザー光の焦点が試料表面から離れている状態である -13 ~ -4 mm、4 ~ 11 mm で発光強度が高い。これは、Fig.4 で示したように、シングルパルス法ではアブレーションレーザー光の焦点位置が試料表面近傍にある場合、微粒子等の放出に多くのエネルギーが消費され、この結果、効率的にプラズマが加熱されないためではないかと推測される。ダブルパルス法では、アブレーションレーザー光の焦点位置が試料近傍にあると大気プラズマ生成位置が不安定になる傾向が観測されている。したがって、焦点位置が試料近傍にある場合の発光強度の低下は大気プラズマ生成位置の不安定性やあるいはアブレーション量の低下などによるものと考えられる。

Fig.6 は、Gd イオンからの発光である波長 409 nm と原子からの発光である波長 419 nm のスペクトル強度の比とアブレーションレーザー焦点位置の関係を示したものである。シングルパルス法において発光強度の比は 1~5 mm の位置で高くなっており、この近辺でプラズマ温度が高いことが分かる。一方、ダブルパルス法ではスペクトル強度比に大きな変化は観測されず、Fig.5 に見られる発光強度の低い 0~1 mm の位置での強度比の低下(プラズマ温度の低下)も観測できない。したがって、この位置で発光強度は低下するもののショット毎のプラズマの温度はほとんど変化しないと考えることができる。このため焦点位置 0 mm 近傍における発光強度の低下は、大気プラズマ点火位置の変化によるプラズマ発光位置の変化、あるいはアブレーション径の減少による蒸発量の低下などによるものと推測することができる。アブレーションによってできる穴径は焦点位置 0 mm 近辺で最も小さく、長軸約 200 μm 、短軸約 150 μm の楕円形である。この穴径から求めたアブレーションレーザーのピーク出力は約 $80 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ である。この高いピーク出力により試料金属が微小粒子状でアブレーションされたものと推測される。

この測定結果から、以下の測定では Gd 金属のダブルパルス時のアブレーションレーザー焦点位置を試料表面から 9 mm 内部に設定した。

Fig.7 は、Fig.4(1)と同じ測定を ICCD カメラで行ったものである。シャッターゲート幅は 50 ns、また、レーザー光を除去するため ICCD カメラの前にバンド幅 10 nm の 410 nm の干渉フィルターを設置して 409 nm の発光のみを観測した。アブレーションレーザー焦点位置-13 mm では Fig.4 と同様にプラズマ体積が小さいが、それ以外のプラズマに大きな変化は観測できない。したがって、この測定からも焦点位置が 0 mm 近傍におけるプラズマ温度は高いものと考えることができる。また、CCD カメラによるイメージと異なり ICCD カメラによるプラズマ形状は縦長であり、これが実際のプラズマ形状と考えられる。即ち、プラズマは、アブレーションで生成された原子或いはイオン中を通過するレーザーパルスと大気プラズマによって再加熱レーザーに沿って縦に生成されることがわかる。

3.2. 発光強度の大気プラズマ・試料間距離 (δx) 依存性

Fig.8 は、プラズマの発光強度と試料表面からの大気プラズマ位置の関係である。レーザー照射時間差は 10 μs 、 δy は 0.5 mm である。図から、発光は試料からの大気プラズマ位置が約 1 mm から 1.2 mm で最大になり、その前後で低下する。これは δx が 1~1.2 mm の位置でアブレーションプラズマ温度が最も高く、この位置より試料側では、アブレーションプラズマが拡散し温度が低い位置に大気プラズマが生成されるため発光強度は低くなる。 δx が 1.2 mm 以上の位置ではアブレーションプラズマと再加熱プラズマが空間的に離れて生成されるため、相互作用を行うまでに時間を要し、この結果、プラズマ温度が低下し、発光強度が低下する。

Fig.9 は、大気プラズマ位置を試料から変化させた場合のプラズマを CCD カメラによって観測したものである。二つのプラズマの高さの差 (δy) は 0.5 mm である。図から試料からの距離が 0.8 mm から 1.1 mm に変化すると輝度の高い部分の面積が拡大する傾向が見られるが、1.3 mm では高輝度の部分の面積が減少する。これは Fig.9 の傾向と良く一致している。したがって、大気プラズマの生成位置をアブレーションプラズマから離すことによって、加熱されるプラズマの体積が小さくなり、発光強度も低下することが画像からも確認できる。

3.3. 発光強度のプラズマ間距離 (δy) 依存性

Fig.10 は、再加熱モードにおいて、アブレーションプラズマに対して大気プラズマの高さを変えた場合の特性で、横軸はアブレーションプラズマの中心と大気プラズマの最後尾の差 (δy) である。 δx は 1.0 mm、レーザーパルス照射時間差は 10 μ s である。プラズマの発光強度は、大気プラズマ位置がアブレーションプラズマより高い位置 ($-\delta y$) から下がるにしたがって増加し、約 0.5 mm から 1 mm で最大になり、その後、減少する。 δy が マイナスの場合、大気プラズマはアブレーションプラズマの上方で発生するが、大気プラズマに長さがあるため、その一部はアブレーションプラズマと重なる。この結果、大気プラズマがアブレーションプラズマ方向に移動するにしたがって両者の温度の高い部分の重なりが大きくなり、発光強度は増加する。 $\delta y = 0 \sim 0.5$ mm の場合、大気プラズマはアブレーションプラズマ中に生成され、この結果、発光強度は最も高くなる。 δy がさらに大きくなって 1.0~2.0 mm になると、アブレーションプラズマが無い場合の大気プラズマはアブレーションプラズマを通過した後に生成される。実際にはアブレーションプラズマが存在するため二つのプラズマは重なって生成されるが、大気プラズマの温度の高い部分はアブレーションプラズマより下に生成されるため発光強度は低下する。この測定結果から δy の最適値は 0.5~1 mm であることがわかる。

Fig.11 は 409 nm と 419 nm のスペクトル強度の比と δy の関係である。波長 409 nm のスペクトルはイオンからの、また、419 nm のスペクトルは原子からの発光であるため、比が大きいほどプラズマ温度が高い。図から、スペクトル強度比は δy が マイナスからプラスになるにしたがって大きくなる傾向が見られる。上で述べたように δy が マイナスの領域でプラス方向に移動するにしたがって、アブレーションプラズマと大気プラズマの温度の高い部分の重なり部分が大きくなり、この結果、プラズマ温度は上昇し、強度比は増加する。 δy が 1 mm を越えると比は低下傾向を示し、プラズマ温度が低下し始めることがわかる。

3.4. 発光強度のレーザー照射時間差依存性

Fig.12 は、波長 409 nm のスペクトルの発光強度のレーザー照射時間差依存性を $\delta x = 0.5, 0.8$ 及び 1 mm について測定した結果である。測定は、レーザー照射時間差がマイナスのプリパルス領域での発光強度は 1000~2000 程度と小さく大きな変化が観測されないことから、大気プラズマがアブレーションプラズマの後に生成される再加熱領域で行った。アブレーションプラズマと大気プラズマの高さの差 (δy) は 0.5 mm である。図から発光強度は $\delta x = 1$ mm が最も高く、発光のピークは δx が試料表面から離れるにしたがって照射時間差の大きくなる方向に移動していくことが分かる。これは、 δx が大きくなるとアブレーションプラズマがその位置まで拡散するのに時間を要するためである。

Fig.13 は、波長 409 nm 及び 419 nm のスペクトルの発光強度の比の照射時間差依存性で、 δx は 1 mm、 δy は 0.5 mm である。照射時間差 0 μ s では信号が弱く、このため強度比は大きく変動しているが、2~10 μ s まではほぼ一定で、それ以降は緩やかに減少する傾向を示していることから、プラズマ温度も時間差の増加に伴って緩やかに低下しているものと推測できる。

Fig.14 は、大気プラズマ位置 $\delta x = 1$ mm において、レーザー照射時間差を変えた場合の波長 409 nm のプラズマのイメージを ICCD カメラによって測定したものである。ICCD カメラのゲインは 200、

ゲート時間幅は 50 ns、ゲート遅延時間はアブレーション又は再加熱レーザーパルスから $2\mu\text{s}$ 、カメラレンズの f 値は 3.5 である。ICCD カメラの前にバンド幅 10 nm の 410 nm の干渉フィルターを設置して 409 nm の発光のみを観測した。(1) はアブレーションレーザーのみを照射した場合のプラズマ、(2) は、アブレーションレーザーの焦点がほぼ試料表面にある場合（アブレーションレーザー焦点位置=1 mm）のダブルパルスプラズマ、(3) はアブレーションレーザー焦点位置を (2) から 8 mm 試料内側に移動した場合のダブルパルスプラズマのイメージを、レーザー照射時間差を変えながら撮影したものである。アブレーションレーザーは右側から、プリパルス又は再加熱レーザーパルスは右側から試料に入射する。アブレーションレーザー焦点位置が 1 mm と 9 mm でのプラズマ形状に大きな変化は観測できない。しかし、焦点位置 9 mm では、プリパルス領域でプラズマ発光の弱いことがわかる。また、プラズマ形状はプリパルス領域 ($-20\mu\text{s}\sim 0\mu\text{s}$) と再加熱領域 ($0\mu\text{s}\sim 20\mu\text{s}$) で大きく異なる。プリパルス領域におけるプラズマはアブレーションレーザー入射方向に拡散しているが、再加熱領域では再加熱レーザーの方向に上下に長く拡散している。これは、プリパルス領域では最初生成される大気プラズマに引っ張られるようにアブレーションプラズマが拡散するのに対して、再加熱領域では再加熱レーザーに沿ってプラズマが形成されるためと考えられる。また、同時照射の場合 ($\delta t=0\mu\text{s}$) のプラズマ形状は (1) のシングルパルスの場合とほぼ同様の形状となる。プラズマ形状は照射時間差が大きくなるにしたがって、プリパルス領域ではアブレーションレーザー方向に、再加熱領域では再加熱レーザー方向に拡散し、約 $5\mu\text{s}$ で定常に達するようである。

3.5. 発光強度の再加熱レーザーエネルギー依存性

Fig.15 は、再加熱モードにおいて再加熱レーザーエネルギーを変化させた場合の発光強度の変化と波長 409 nm と 419 nm のスペクトル強度の比を示したものである。 δx 、 δy 、及びレーザー照射時間差は、それぞれ 1.0 mm、0.5 mm、10 μs である。再加熱レーザーエネルギーを変えると大気プラズマ長も変化する。このため、測定では、再加熱レーザーエネルギーを変える毎に大気プラズマ位置を測定、調整し、アブレーションプラズマの中心と大気プラズマの最後尾が約 0.5 mm となるようにした。図から、発光強度は再加熱レーザーエネルギーが約 60 mJ までは単調に増加し、その後、増加傾向は緩やかになり飽和傾向を示す。発光強度は再加熱レーザーエネルギーが約 40 mJ までは二つの波長のスペクトル強度は、ほぼ同様に増加するが、それ以降は波長 419 nm の原子からの発光が飽和し始め、イオンからの発光との差が大きくなる。Fig.5 においてアブレーションレーザー焦点位置 3 mm のシングルパルス照射時の発光強度はアブレーションエネルギー 2 mJ の場合、約 5000 である。したがって、再加熱エネルギー 100 mJ の場合、ダブルパルス化によってプラズマの発光強度は約 200 倍増加し、その効果が大きいことがわかる。

Fig.16 は、再加熱レーザーエネルギーを変化させた場合の波長 409 nm 及び 419 nm のスペクトル幅である。スペクトル幅は再加熱レーザーのパルスエネルギーが増加してもほとんど変化しない。したがって、ダブルパルス法ではスペクトル幅の広がりを抑えながら発光強度を増すことが可能であることがわかる。

4. おわりに

ダブルパルス法によって Gd 金属の発光特性を測定し、データを収集した。実験では、主として高いプラズマ発光強度が観測される再加熱領域において、アブレーションレーザー焦点位置、大気プラズマの試料表面からの位置及びアブレーションプラズマ中心からの高さを変化させながら発光特性を測定し、以下の結果を得た。

- (1) アブレーションレーザー焦点位置を最適化したシングルパルス及びダブルパルス照射において、ダブルパルス（再加熱レーザーエネルギー80 mJ、 $\delta x=1$ mm、 $\delta y=1$ mm）再加熱モードで、シングルパルスの最大約 200 倍高い発光強度が得られた。
- (2) アブレーションレーザー光の焦点位置が試料表面付近で発光強度の減少が観測された。CCD カメラによる観測、原子とイオンのスペクトル強度比から、発光強度の減少は微粒子等の放出による大気プラズマ発生位置の不安定やアブレーション量の減少によるものと推定される。この結果、アブレーションレーザー焦点の最適位置として試料表面から約 9 mm が得られた。
- (3) 大気プラズマ位置(δx)の試料表面からの距離をパラメータとして発光強度を測定した結果、最適値として 1~1.2 mm が得られた。
- (4) アブレーションプラズマと大気プラズマ位置(δy)をパラメータとした発光強度の測定によって、発光強度が最大になる条件として大気プラズマの最後尾がアブレーションプラズマ中に存在する $\delta y=0.5\sim 1$ mm が得られた。
- (5) レーザー照射時間差依存性の測定の結果、発光強度が最大になる条件として $\delta x=0.8$ mm、 $\delta y=0.5$ mm、レーザー照射時間差約 8 μ s が得られた。
- (6) 発光強度は、アブレーションレーザーエネルギー2 mJ の場合、再加熱レーザーエネルギー約 60 mJ で飽和し始める。また、スペクトル幅は再加熱エネルギーに関係なくほぼ一定であった。

参考文献

- 1) Sneddon. J (ed), Thiem. T.L, Lee (ed). Y, " Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy," VCH (1997)
- 2) Kagawa. K, Ohtani. M, Yokoi. S, Nakajima. S, " Characteristics of the plasma induced by the bombardment of N₂ laser pulse at low pressure," Spectrochim. Acta 39B, pp.525-536(1984)
- 3) Scaffidi. J, Angel. S.M, Cremers. D.A, " Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS," Anal. Chem., pp.25-32(2006)
- 4) Miziolek. A, Palleschi. V, Scheeter. I," Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; Fundamentals and Applications," Chap. 15, Cambridge University Press (2006)
- 5) Babushok. V.I, Delucia Jr. F.C, Gottfried. J.L, Munson. C.A, Miziolek. A.W, " Review Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement," Spectrochim. Acta B61, pp.999-1014(2006)
- 6) Uebbing. J, Brust. J, Sdorra. W, Leis. F, Niemax. K, " Reheating of a Laser-Produced Plasma by a Second Pulse Laser," App. Spectrosc. 45, pp.1419-1423(1991)

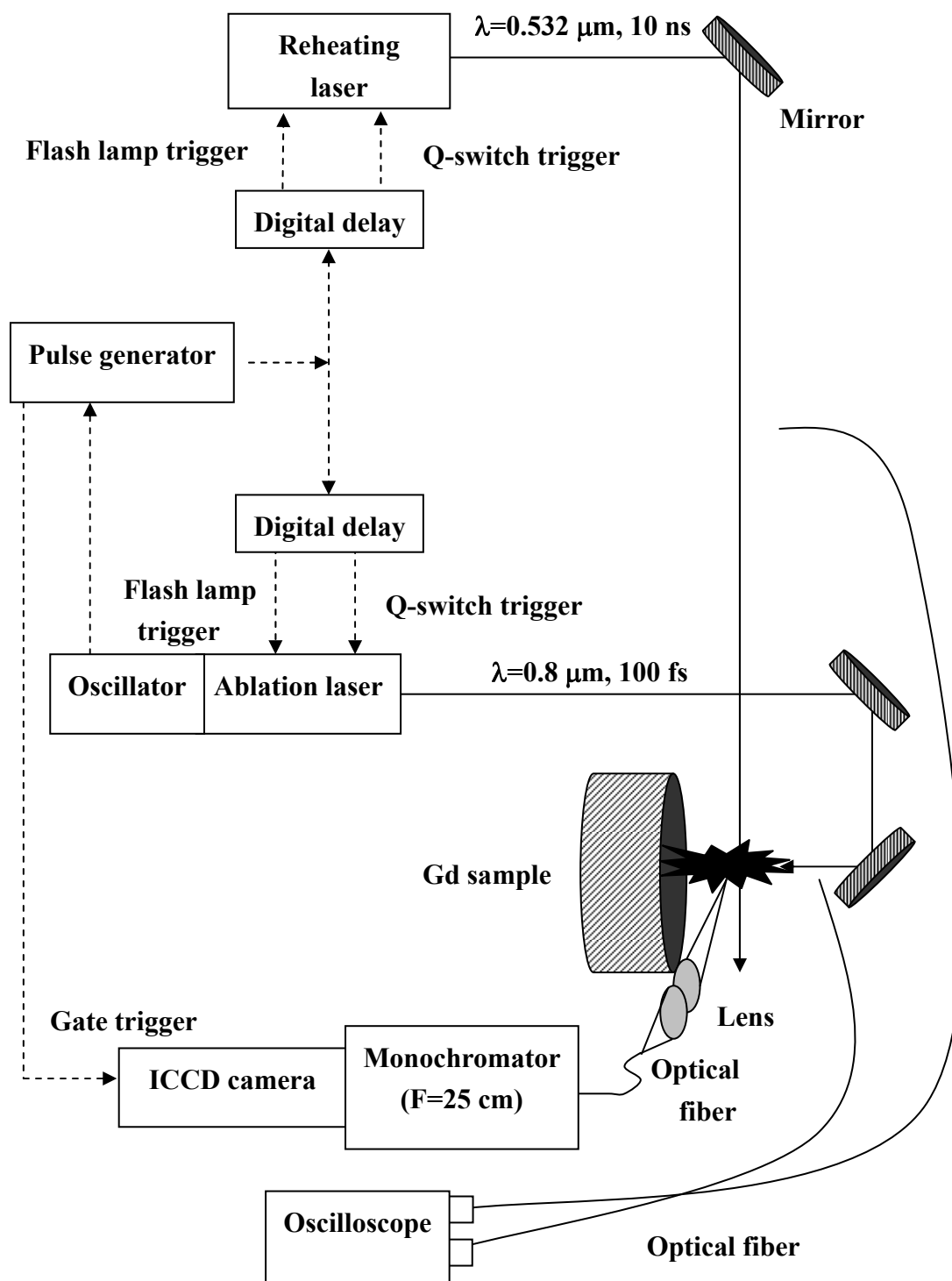


Fig.1 Experimental setup

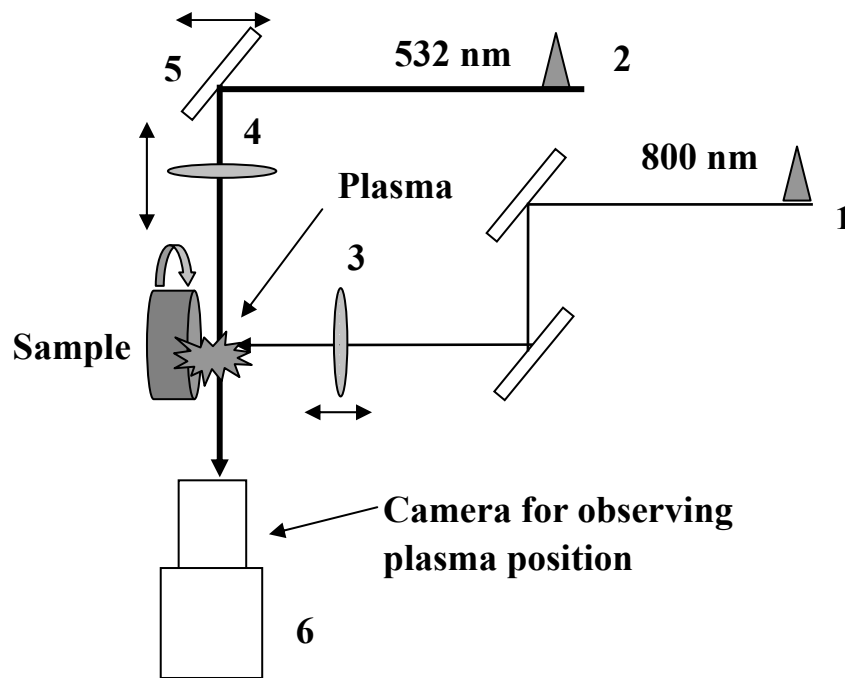


Fig.2 Arrangement of mirrors and lenses for ablation and pre- or reheating laser pulses.

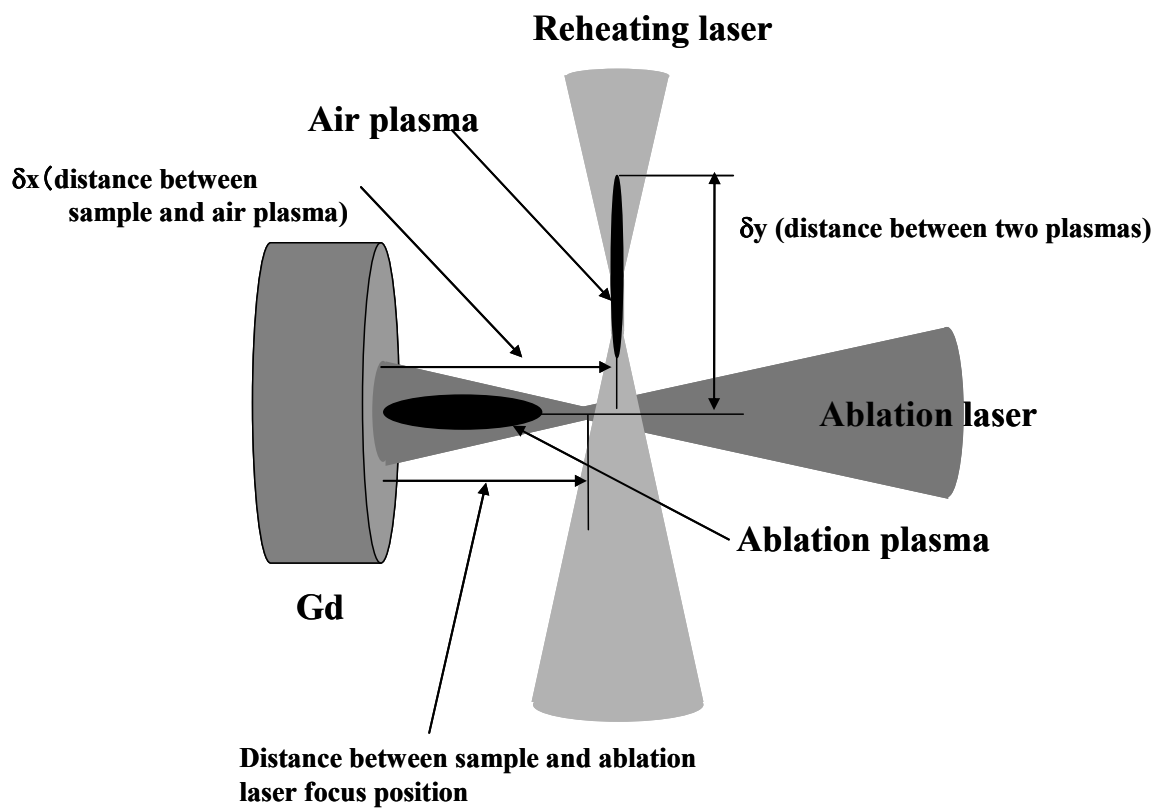
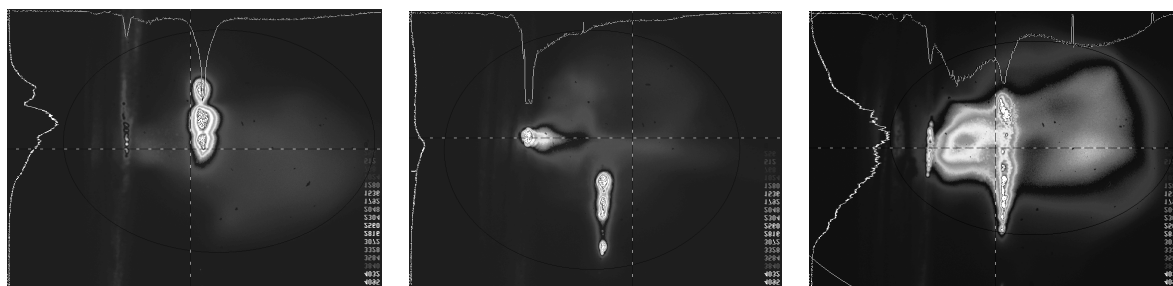


Fig.3 Arrangement of laser pulses and laser induced plasmas.

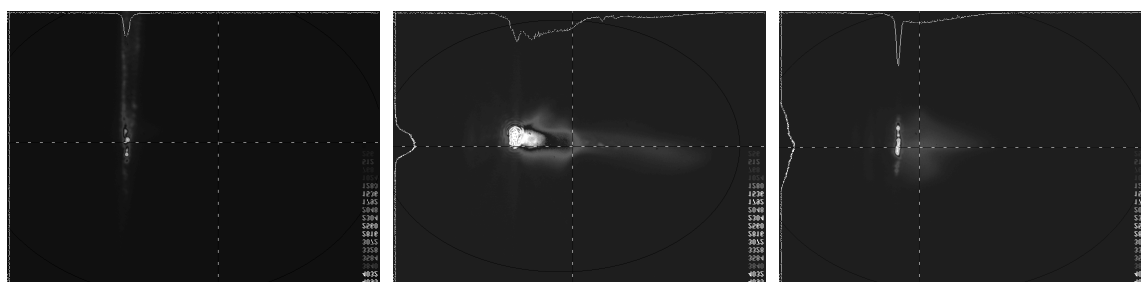


Focus position=-13 mm

1 mm

9 mm

(1) Double-pulse plasma (ablation pulse energy of 2 mJ and f of lens with 16)

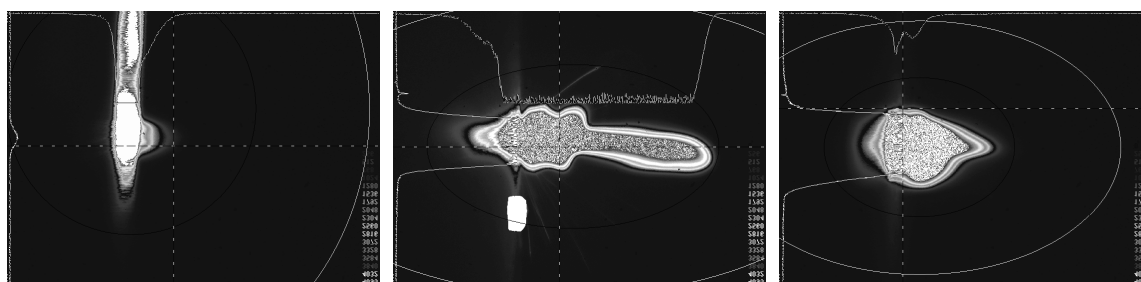


Focus position=-13 mm

1 mm

9 mm

(2) Single-pulse plasma (ablation pulse energy of 4 mJ and f of lens with 16).



Focus position=-13 mm

1 mm

9 mm

(3) Single-pulse plasma (ablation pulse energy of 4 mJ and f of lens with 3.5).

Fig.4 CCD camera image of Gd plasma at the ablation laser focus position of -13, 1 and 9 mm.

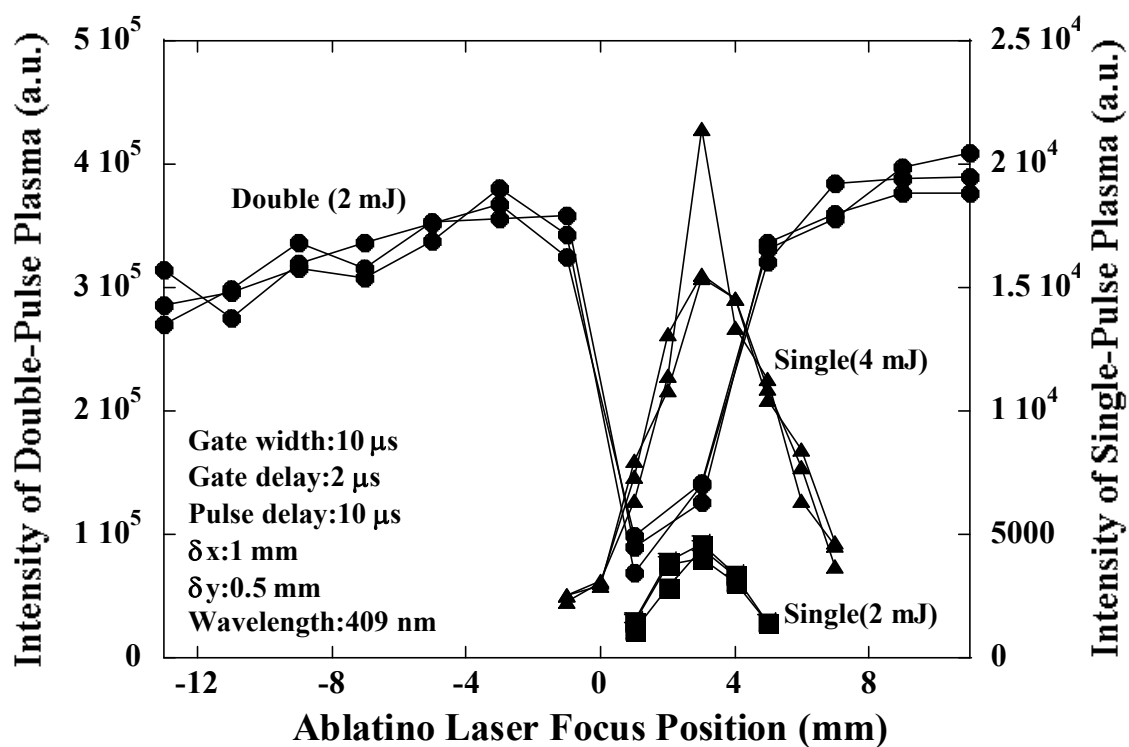


Fig.5 Emission intensity as a function of ablation laser focus position in the single- and double-pulse configuration.

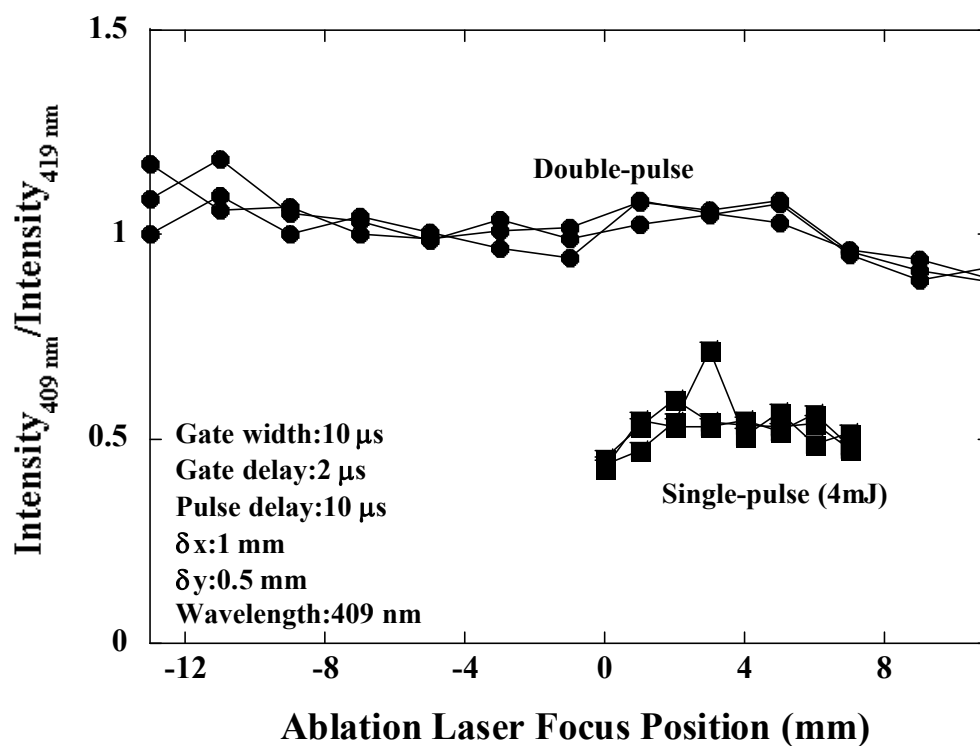


Fig.6 The ratio of 409 nm and 419 nm spectral intensity of Gd plasmas as a function of ablation laser focus position.

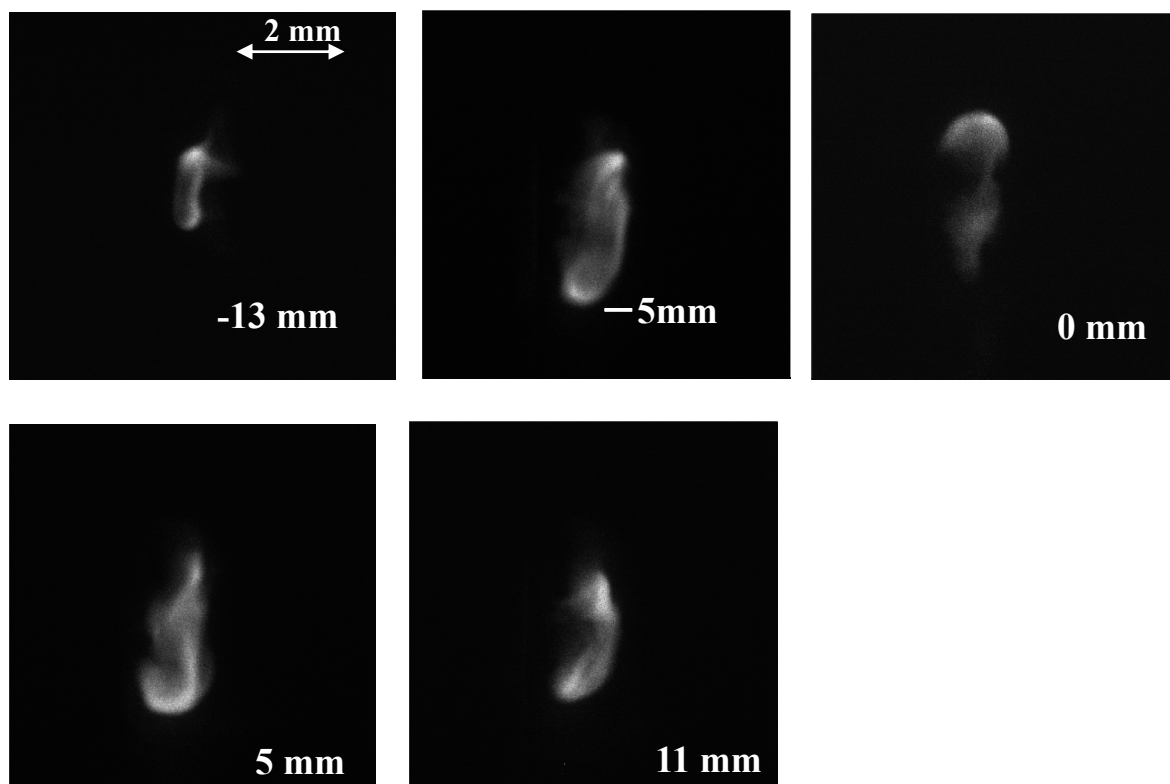


Fig.7 Plasma image taken by an ICCD camera at different ablation laser focus position.

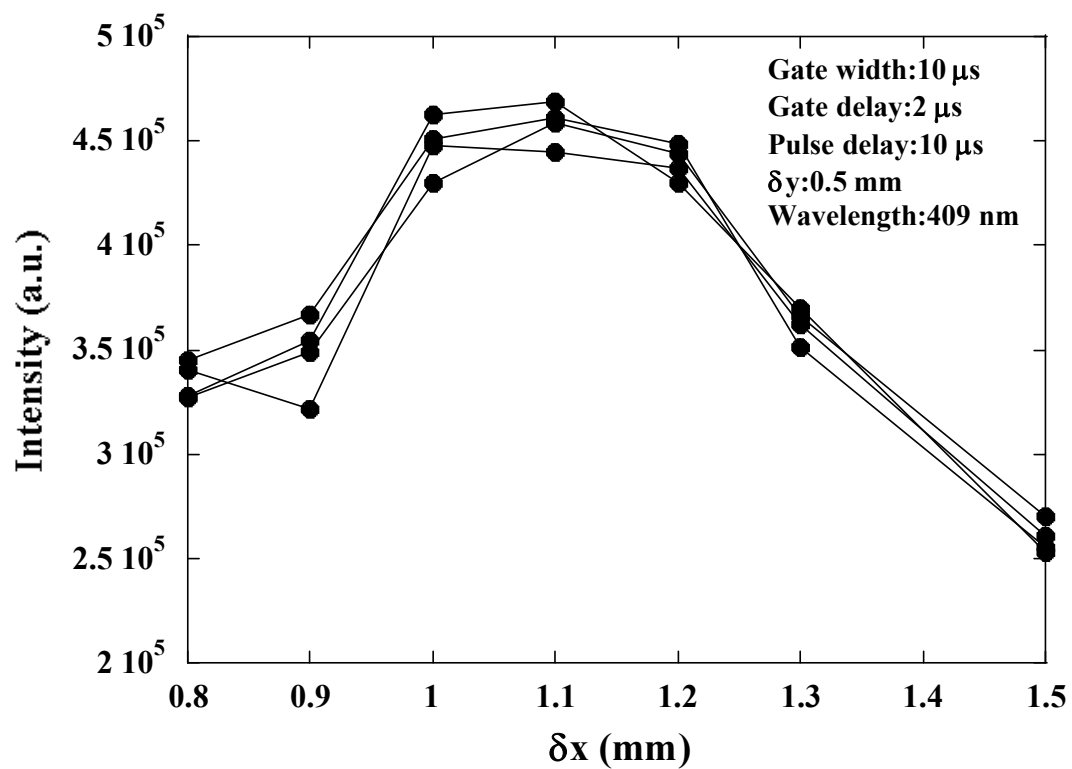


Fig.8 Emission intensity as a function of air plasma position from the sample surface

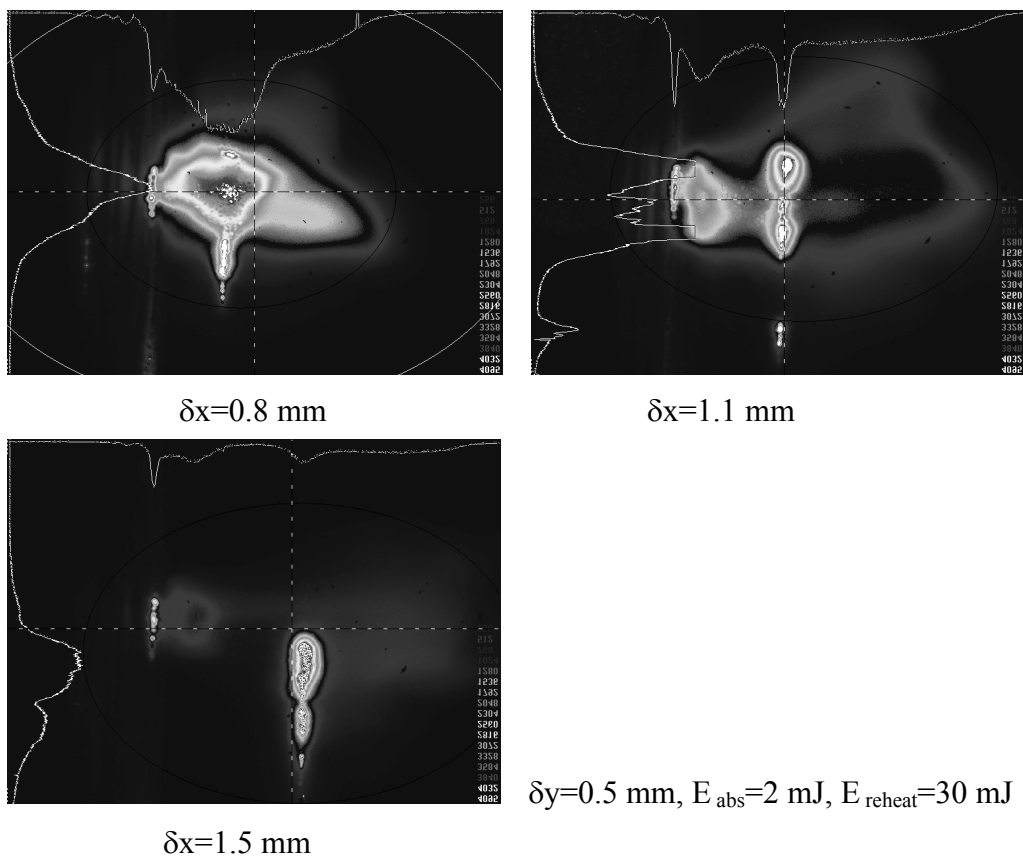


Fig.9 Plasma images taken by a CCD camera at different air plasma position (δx).

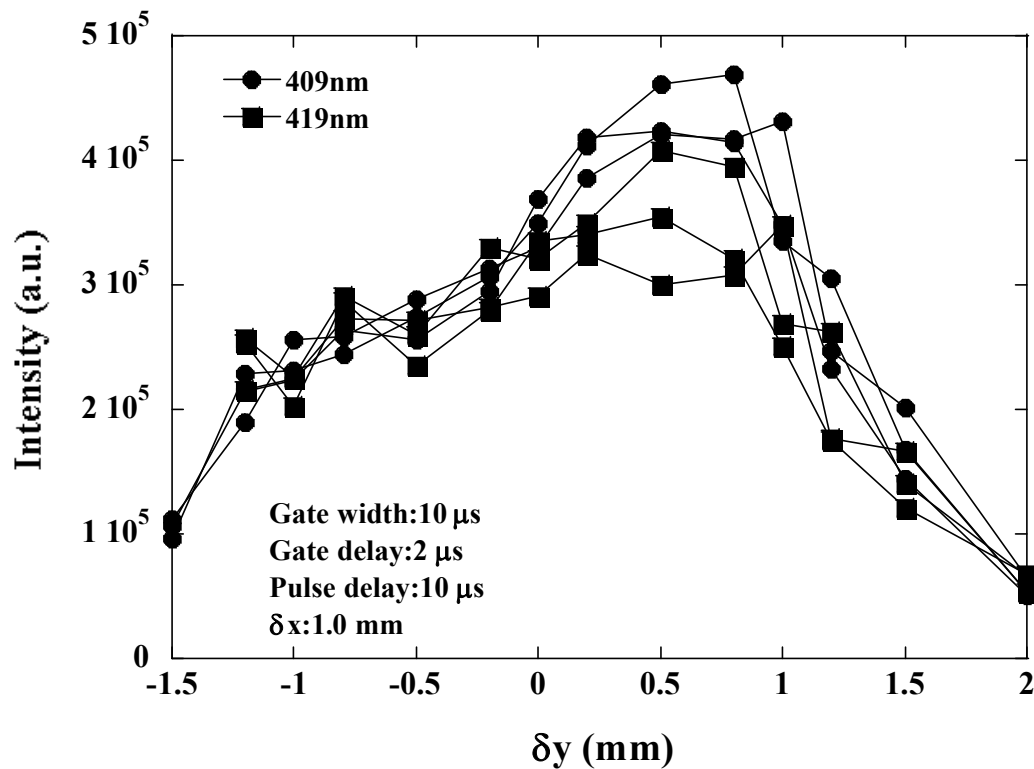


Fig.10 Emission intensity as a function of distance of two plasmas.

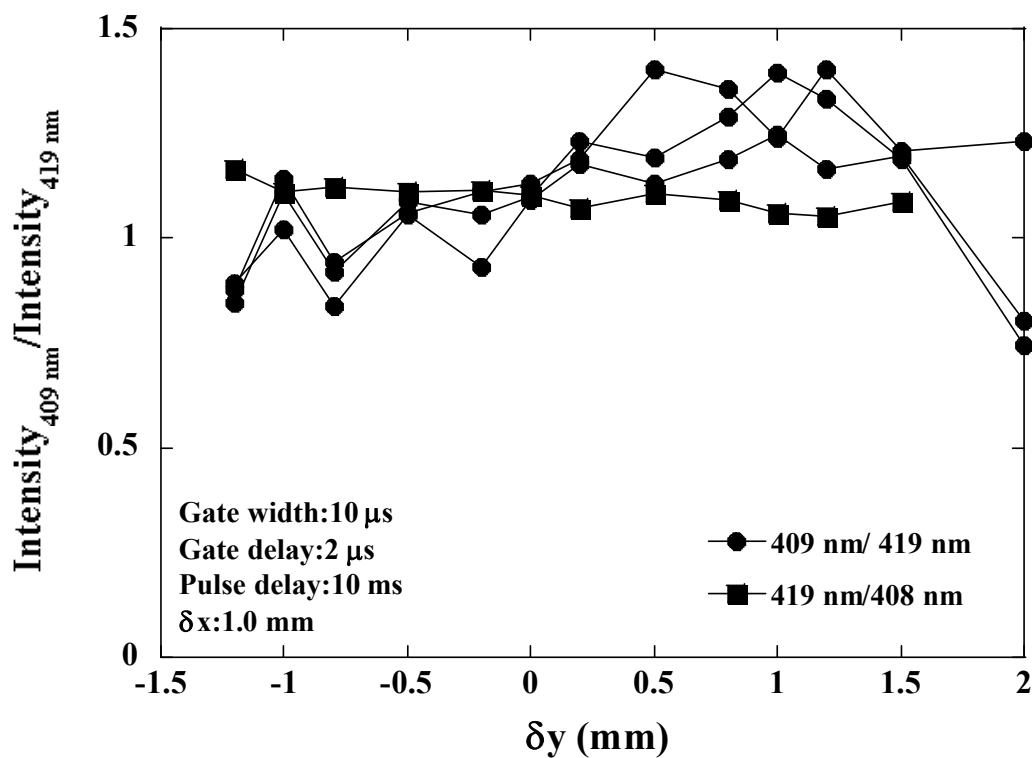


Fig.11 Ratio of intensity of 409 nm and 419 nm spectral lines as a function of δy .

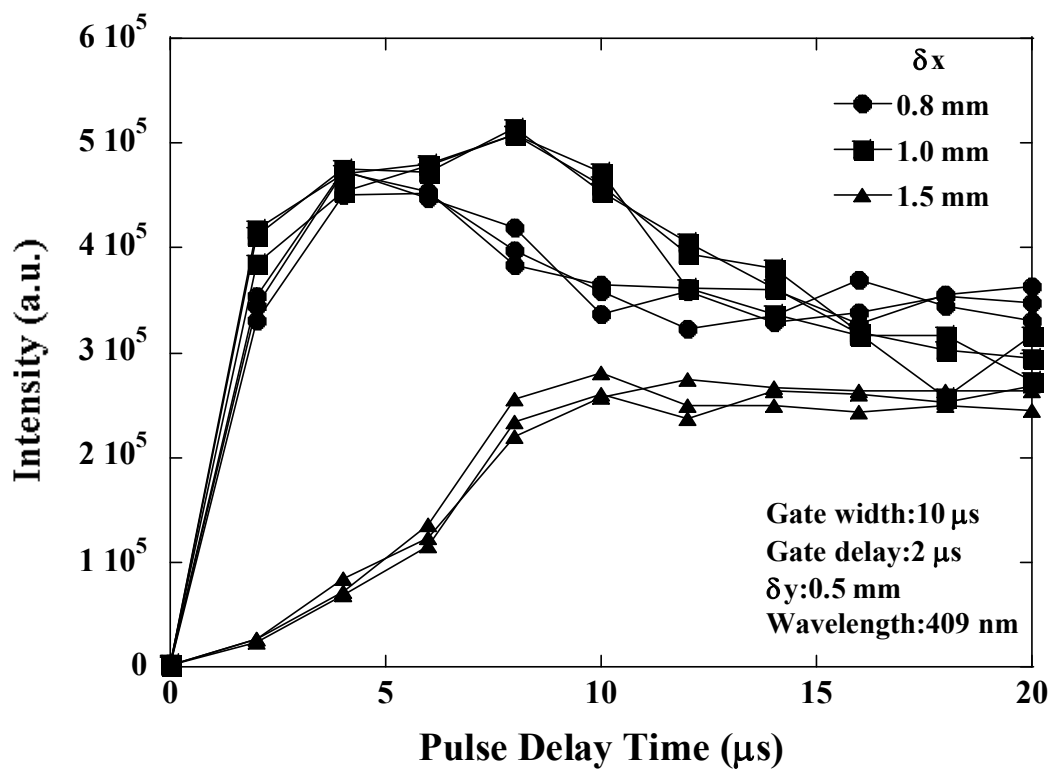


Fig.12 Emission intensity as a function of pulse delay time at different distances of δx .

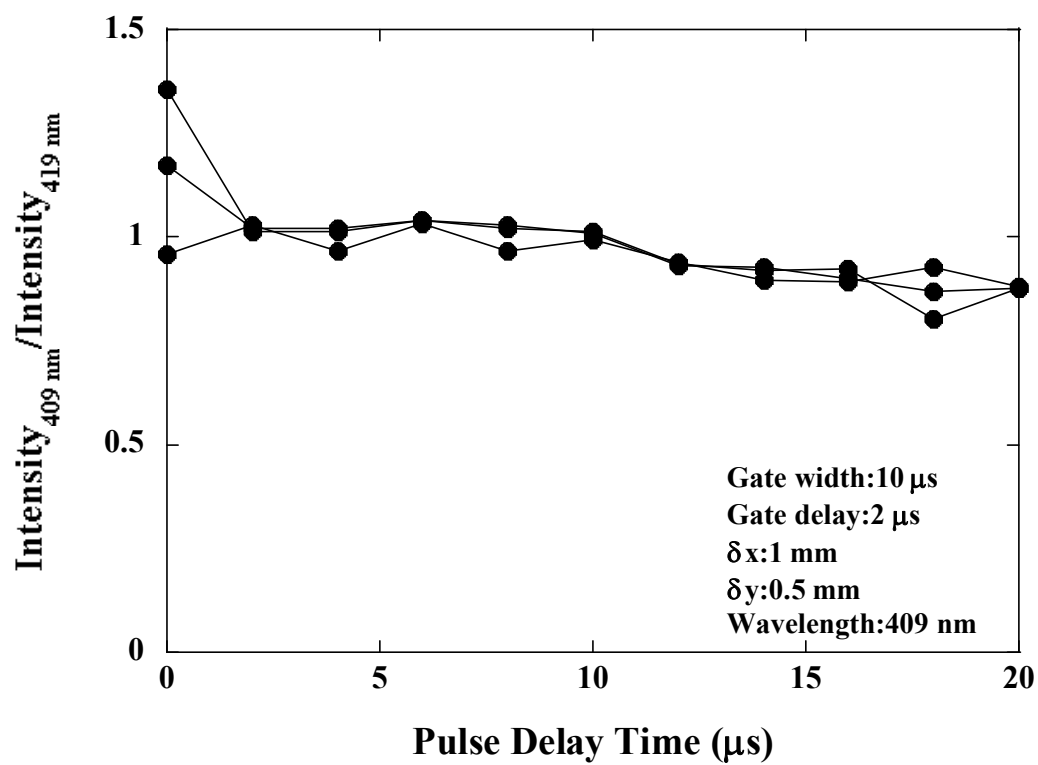
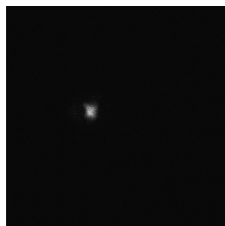
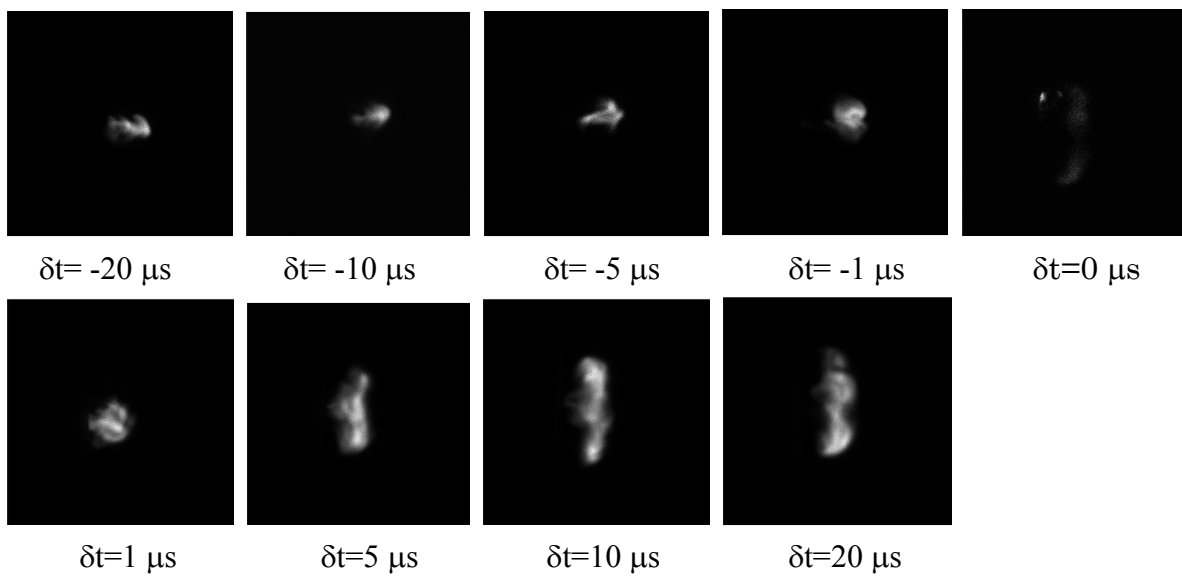


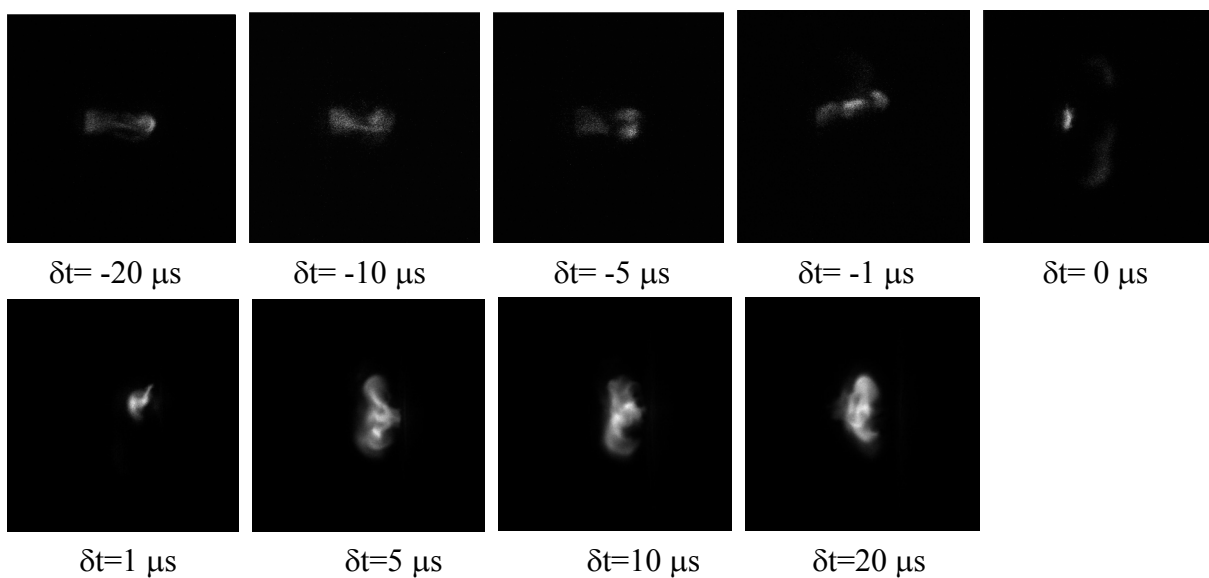
Fig.13 Ratio of intensity of 419 nm and 409 nm spectral lines as a function of pulse delay time.



(1) Ablation plasma (focus position=1 mm)



(2) Ablation laser focus position=1 mm.



(3) Ablation laser focus position=9 mm

Fig.14 Plasma image observed with an ICCD camera at different pulse delay time.

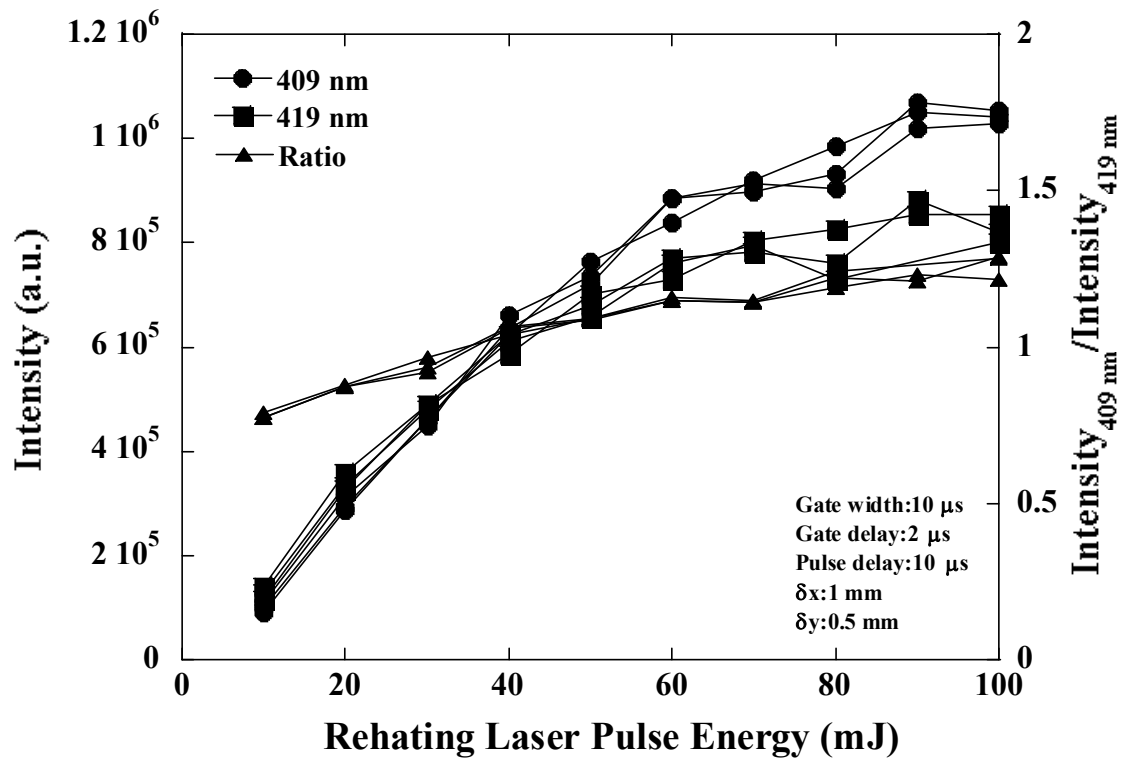


Fig.15 Emission intensity and intensity ratio as a function of reheating laser pulse energy.

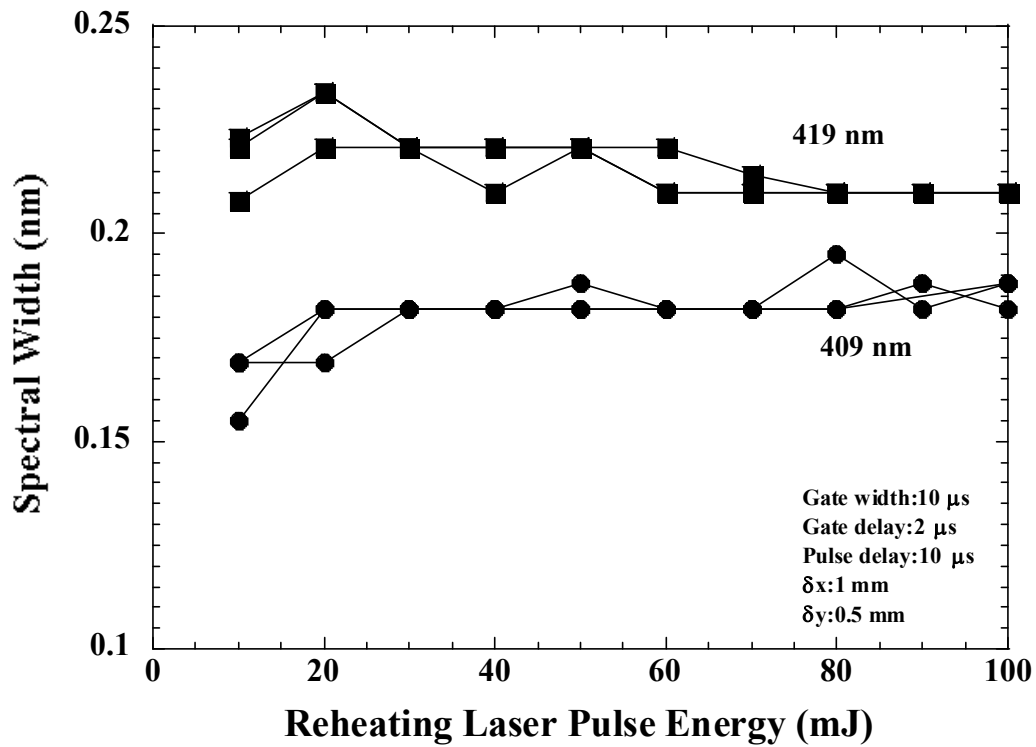


Fig.16 Spectral width as a function of reheating laser pulse energy.

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質モル	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速さ, 速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。

(b) これらは無次元量あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

表 3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス度 ^(e)	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光強度	ルーメン	lm		cd sr ^(c)
放射線量の放射能 ^(f)	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
吸収線量, ビエエネルギー分与, カーマ	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。

(b) ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報を付たえるために使われる。実際には、使用する時には記号 rad 及び sr が用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の 1 は明示されない。

(c) 測光学ではステラジアンという名称と記号 sr を単位の表し方の中に、そのまま維持している。

(d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。

(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。

(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で "radioactivity" と記される。

(g) 単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表 4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量 (X 線及びγ 線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =m ² kg s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表 5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表 6. SI に属さないが、SI と併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	′	1′=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	″	1″=(1/60)′=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表 7. SI に属さないが、SI と併用される単位で、SI 単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表 8. SI に属さないが、SI と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI 単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベベル	B	
デジベル	dB	

表 9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ボアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁻⁴ cd m ⁻²
フォトル	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≐ (10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3 元系の CGS 単位系と SI では直接比較できないため、等号「 ≐ 」は対応関係を示すものである。

表 10. SI に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ) 4.184 J (「熱化学」カロリ)
ミクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

