JAEA-Technology 2008-051



レーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS) による銅プラズマの発光特性(受託研究)

Emission Characteristics of Copper Plasma in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Contract Research)

> 丸山 庸一郎 若井田 育夫 Yoichiro MARUYAMA and Ikuo WAKAIDA

> > 原子力基礎工学研究部門 遠隔・分光分析研究グループ

Research Group for Laser Probing Nuclear Science and Engineering Directorate

July 2008

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) 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, 2008

JAEA-Technology 2008-051

レーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS)による銅プラズマの発光特性 (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・若井田 育夫

(2008年5月1日受理)

レーザー誘起ブレークダウン分光法 (LIBS) を用いて銅プラズマの発光特性を測定した。プラ ズマの発光強度は、雰囲気ガスの影響が大きく、アルゴン、ヘリウム、大気の中でアルゴン雰囲 気中での強度が最も高いことがわかった。スペクトル強度は、レーザー照射後、1~2µs で最大 になった後、減衰する傾向が観測された。スペクトル幅は、シュタルク効果の影響が大きく、観 測遅延時間及び雰囲気ガスによって変化し、スペクトル分解能を高めるにはヘリウム雰囲気が適 していることがわかった。複数のスペクトルの強度比から求めたプラズマ温度はレーザー照射後、 1~2µs で最大 10,000K 程度になり、その後低下すること、入射レーザーエネルギーの増大に伴 って高くなる傾向を示すことが分かった。

本報告は、旧電源開発促進対策特別会計法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17年度、平成18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 Copper Plasma in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Contract Research)

Yoichiro MARUYAMA 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 May 1, 2008)

Emission characteristics of copper plasma were studied by using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). The intensity of plasma emission depended on the species of atmospheric gases, and the strongest plasma emission was obtained in the argon atmosphere. And it was observed that the intensity reached its maximum at $1\sim2$ µs after the ablation and decreased. The spectrum broadening due to Stark effect was observed and the spectral width varied with the observation time and the atmospheric gases, and the narrower spectral width was obtained in He atmosphere. The plasma temperature calculated from spectral intensities reached around 10,000 K at $1\sim2$ µs after the ablation and increased with increasing ablation laser energy.

Keywords: LIBS, Plasma, Plasma Emission, 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・・・・・	••	••	•	••	•••	••	•••	•••	•••	•••	1
3.	実験結果・・・・	••	••	•	••	•••	••	•••	•••	•••	•••	3
	3.1 プラズマの発光特性		••	•	••	••	••	•••	••	•••	•••	3
	3.2 原子励起温度		•	••	•••	••	••	•••	•••	••	• • • •	7
	3.3 電子密度	•••	•	••	•••	••	••	•••	•••	••	• • • •	10
4.	まとめ	•	••	•••	•••	•	•••	••	•••	••	••••	11
参	考文献・・・・・	• •	•	••	•••	••	••	• • •	•••	• •	• • • •	11

Contents

1.	Intro	oduction ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	1
2.	Exp	erimental setup ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	1
3.	Res	ults	3
	3.1	Plasma emission characteristics	3
	3.2	Excitation temperature ••••••••••••••	7
	3.3	Electron density ••••••••••••••••	10
4. (Concl	usion ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	11
Re	ferend	ces ••••••••	11

This is a blank page.

1. はじめに

1962年にBrech等は、レーザーを照射して試料を蒸発・原子化させてプラズマを発生させ、そのプラズマからの発光を分析することによって試料中に含まれる元素を分析した¹⁾。レーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy)として知られるこの方法は、試料の調整が不要であり、発生するプラズマ発光を分析するため、非接触で試料中の不純物が測定できる。このため、分光などの基礎研究に加えて²⁻¹⁴⁾、環境¹⁵⁻²²⁾、工業²³⁻²⁷⁾、医療^{28,29)}、農業³⁰⁾、宇宙開発³¹⁾など広い分野への応用を目指した研究開発が進められてきた。最近では、持ち運び可能な LIBS 装置も出現し、環境計測などに使用されている³²⁾。しかし、1 台のレーザー装置で試料の蒸発・プラズマ化を行う LIBS、所謂、シングルパルス法は、装置の構成は簡単であるものの、その測定限界が ppm レベルであり、従来の分析方法に比べて感度や精度が低い。このため2本のレーザービームを用いるダブルパルス法によって、その検出感度や測定精度を向上させるための研究も行われている³³⁾。

原子力研究開発機構では、LIBS を用いることによって超ウラン元素を含む高放射性試料の迅 速、かつ非破壊に近い分析、さらに遠隔からの分析により被爆の低減が可能と考え、2005 年度か ら本法を低除染核燃料中の超ウラン元素の分析技術の一つとして位置づけ、その最適化のための 条件選定研究を行っている。LIBS による分析は、レーザー光の照射条件や発光観測条件などに大 きく左右されるため、分析に最適な分光条件を見出すには、プラズマの特性を把握することが不 可欠であり、特にプラズマの内部状態量とプラズマ発生に依存する外部パラメータの関係を検討 することが重要である。2006 年度は条件の絞込みを行うために、まずシングルパルス法を用いて 金属試料にスペクトル構造の単純な銅を試料として、プラズマ発光強度や発光スペクトル幅、ス ペクトルシフトについて、レーザー強度、気体の種類、圧力など、外部パラメータ依存性を測定 した。さらに、プラズマの内部状態量として、スペクトル強度およびスペクトル幅から、励起温 度やプラズマの冷却機構等を理解する上で必要な電子密度を求めたので報告する。

実験装置

Fig.1 に実験装置の構成を示す。装置は、試料の設置及び種々の雰囲気下でプラズマ発光を観測 するための分析容器と試料をアブレーションするためのレーザー装置、およびプラズマ発光計測 装置より構成される。実験では、試料金属をNd:YAGレーザーの第二高調波(波長 532 nm)でア ブレーションさせる。測定では、Nd:YAGレーザーのQスイッチトリガ信号出力をICCD(Intensified Charge Coupled Device)カメラの外部トリガに入力し、ICCDカメラのイメージインテンシファイ アーをレーザーに同期して ON/OFF することによってプラズマ発光を観測した。Fig.2 に試料分析 容器の内部構造を示す。分析容器は、雰囲気ガスを変えることが可能なステンレス製の容器で、 内部には試料を搭載するための回転可能な試料台を6個設けている。試料台は、パルスモータで 回転させる。分析容器には、レーザー導入用窓及びプラズマ発光観測用窓を設けた。分析容器上 部の窓からレーザー光を照射すると、試料からはレーザー誘起プラズマ(LIP: Laser-Induced Plasma)が発生する。プラズマ発光特性の雰囲気ガス依存性は、分析容器内部の雰囲気ガスとして大気、アルゴン、ヘリウムの3種類について測定した。発光特性の雰囲気ガス圧力依存性は、容器内の圧力を1.333×10⁴ MPa から大気圧まで変化させて測定した。また、プラズマ発光強度の 観測時間依存性は、ICCD カメラのゲート時間をレーザーパルスに対して遅延させることによって測定した。



Fig.1. Schematic diagram of experimental setup.

Fig.2.Schematic of ablation chamber.

アブレーション用 Nd:YAG レーザーは、パルス時間幅約3 ns、ビーム径約8 mm、ビーム広がり 約0.3 mrad のシングルモードレーザー(Coherent 社製 INFINITY)である。レーザー光は、焦点 距離25 cm のレンズで金属試料表面に集光した。実験では、レーザーのパルスエネルギーを約5 mJ から約20 mJ の間で変化させた。レーザーの発振周波数は10 Hz である。アブレーションレーザ ー光の強度は、共焦点レーザー顕微鏡で測定した穴径が約0.1 mm であることから、エネルギー が10 mJ の場合、約42 GW/cm²となる。分析容器内で発生したプラズマ発光は、長さ2 m の紫外 ファイバーで、ICCD カメラを搭載した焦点距離25 cm、ツェルニーターナ型の分光器 (Oriel 社製 MS257 型分光器) に導いた。グレーティングは、逆線分散 1.6 nm/mm である。ICCD カメラの CCD は、素子数 1024×1024、素子サイズ 13 µm である。イメージインテンシファイアーは、ゲーティ ング速度2 ns、波長域 180 nm~850 nm、フォスファーディケイ時間2 ms である。プラズマの撮 像では、ICCD カメラに最大倍率3 倍のイメージング光学系を取り付け、ICCD カメラのゲート幅 を 10 ns に設定してプラズマのイメージを撮影した。試料には、純度 99.96%の銅を使用した。

Table 1 は、スペクトル測定に用いた銅の波長とその遷移、エネルギー、g因子、A係数である。

Wavelength (nm)	Transition	Energy (eV)	g_k	A_{ki} (s ⁻¹)
402.26	$2d^{10}5d 2d^{10}4n$	6.87	4	1.9×10^{7}
406.26	50 50 - 50 4p	6.87	6	2.1×10^{7}
465.11	$3d^{9}4s5s - 3d^{9}4s4p$	7.74	8	3.8×10^{7}
510.55	$3d^{9}4s4p - 3d^{9}4s^{2}$	3.79	4	2.0×10^{6}
515.32	$2d^{10}dd - 2d^{10}dr$	6.19	4	6.0×10^{7}
521.82	50 40 - 50 4p	6.19	6	7.5×10^{7}
570.02	$2d^{10}4n - 2d^{9}4a^{2}$	3.82	4	2.4×10^{5}
578.21	5u 4p - 5u 4s	3.79	2	1.65×10^{6}

Table 1 Spectral data of copper

3. 実験結果

3.1 プラズマの発光特性

Fig.3 は、大気、アルゴン、およびヘリウム雰囲気中における波長 515 nm 近傍における励起原 子からの3本のスペクトル波形の観測時間依存性である。測定では雰囲気ガスの種類と ICCD カ メラのゲート時間(観測時間)をパラメータとしてスペクトル波形を測定した。測定の結果、観 測時間をレーザー光照射後約 2µs に設定した場合のスペクトル強度は、アルゴン雰囲気中が最も 高い。大気とヘリウム雰囲気中で測定したスペクトル強度には、大きな違いは観測されないが、 大気雰囲気中での強度がわずかに高い。また、同じ観測時間では、アルゴン雰囲気中でのスペク トル幅が最も広い。アルゴン雰囲気でも観測時間が遅れるにしたがってスペクトル幅は狭まり、 強度は低下する。レーザー光照射後6usのスペクトル幅は他の雰囲気ガス中で遅延時間2usの場 合とほぼ等しくなるが、その場合においてもスペクトル強度は、大気及びヘリウムガス雰囲気中 より 1.5 倍程度高い。





Fig.3. Copper spectra near 515 nm spectral line in Fig.4. Spectral intensity as a function of gate delay argon, air, and helium.

time in different atmosphere.

Fig.4 は、銅の波長 521.82 nm のスペクトル強度の観測時間依存性をそれぞれの雰囲気ガスにつ いて示したものである。いずれの雰囲気中でもスペクトル強度は観測時間とともに減衰する。こ れは時間とともに高いエネルギーのイオンあるいは励起原子が低いエネルギー状態へ遷移し、プ ラズマ温度が低下するためである。ヘリウムおよび大気雰囲気中における強度の減衰の傾きは、 ヘリウム雰囲気中がやや大きいもののほぼ同じような傾向を示している。一方、アルゴン雰囲気 中の強度の減衰の傾きは、ヘリウム及び大気雰囲気のそれにくらべて小さく、アルゴン雰囲気中 では他のガス雰囲気に比べて長時間高温のプラズマが維持されることが分かる。

Fig.5は、アルゴン雰囲気における銅の3本の波長のスペクトル強度及びスペクトル幅の観測時 間依存性をゲート幅 2us で測定した結果である。スペクトル強度は、観測時間約 1us で最大値を 取り、その後時間が遅れるにしたがって減少する。スペクトル幅は、521.82 nm、515.32 nm、510.55 nmの順に狭く、かつ観測時間とともに狭まる。515.32 nm と 521.82 nm のスペクトルでは、前者 がやや狭いが、ほぼ同程度である。510.55 nm の波長の遷移の上準位のエネルギーは 3.79 eV、一 方、515.32 nm と 521.82 nm のスペクトルの上準位エネルギーレベルは 6.19 eV であり、エネルギ ー準位の高いスペクトルの方がスペクトル幅は広い。これはシュタルク効果が大きな影響を与え ていることを示している。また、スペクトル幅は、レーザー光照射からの観測時間が遅くなるに したがって狭まる。これは時間とともにプラズマが拡散して電子密度が低下し、シュタルク効果 の影響が小さくなるためと考えられる。



Fig.5 Spectral width and intensity as a function of Fig.6. Spectral width as a function of gate delay gate delay time.

time in different atmosphere.

Fig.6 は、Fig.5 と同じ測定をゲート幅 20 ns で行った結果である。図から、510.55 nm と 515.32 nm のスペクトル強度は、観測時間が約 200 ns まで反転している。この時間のスペクトル幅は、Fig.5 に見られるように十分広く、その原因はシュタルク効果によるものが主と考えられる。したがっ て、電子密度が十分高く、局所熱平衡が満足されていると仮定すると、レーザー照射後初期の段 階におけるプラズマ温度は低いものと考えられる。

Fig.7 は、アルゴン、大気、及びヘリウム雰囲気下における波長 515.32 nm のスペクトル幅と観 測時間の関係を示したものである。図からアルゴン雰囲気中のスペクトル幅は約0.3 nm、大気雰 囲気中は約0.2 nm、ヘリウム雰囲気中は約0.15 nmと、ヘリウム雰囲気中での測定結果が最も狭 くなっている。これは、シュタルク効果の影響が小さいためであり、この測定結果から、ヘリウ ムは高い分解能を要求される分析の雰囲気ガスとして適していることが分かる。

Fig.8 は、大気雰囲気で圧力が 6.7×10⁻³ MPa~7×10⁻² MPa の場合の銅の波長 521.82 nm のスペ クトル強度の圧力依存性をアブレーションレーザーエネルギー10 mJ で測定した結果である。図 より、発光強度は、2.× 10⁻² MPa~3× 10⁻² MPa で最大値を取り、その前後では低くなるが、大き な圧力依存性は観測されない。



Fig.7. Spectral width as a function of gate delay Fig.8. Spectral intensities as a function of pressure. time.

Fig.9は、スペクトル強度とスペクトル幅の入射レーザーエネルギー依存性測定結果である。こ れらの依存性は観測遅延時間ほど大きくはないが、レーザーエネルギーの増加に従ってスペクト ル強度は増大し、スペクトル幅は広がる。これは、レーザーエネルギーの増加に伴ってプラズマ 密度が高くなり発光量が増加したこと、プラズマ電子温度が上昇して励起状態の粒子が増加した ことに起因する。また、雰囲気がアルゴン、大気、ヘリウムの順にその影響が小さくなる傾向が 観測できる。



Fig.9. Spectral intensities and widths as a function of Fig.10. Spectral intensity as a function of ablation laser energy.

observation position from copper surface.

Fig.10は、観測時間 2 µs におけるスペクトル強度と測定位置の関係を示したものである。ゼロ の位置がほぼ試料表面である。測定では集光用レンズ系とプラズマ発光を導くための光ファイバ ーを同時に上下に移動させて発光強度を測定した。図より、発光強度が最も高い位置は試料面か ら1.5~2mm程度である。その後、発光強度は低下する。

Fig.11(1)~(3)に、大気雰囲気 1.3×10⁻⁴ MPa 以下の圧力で ICCD カメラを用いて測定したプラズマ の時間発展を示した。写真で、レーザーパルスは左から入射し、プラズマは右から左側に噴出す る。図から、圧力が低い場合、レーザー光照射後 60 ns という早い時間からプラズマの膨張が始 まり、約300nsではプラズマが拡散してしまうことがわかる。(2)では三日月形のショックフロン トの形成が観測できる。図からプラズマ先端の膨張速度は、(2) で約 11.000 m/s、(3) で約 7.400 m/s と時間とともに減速するが、圧力が高い場合の5倍程度速い。ショックフロントは、雰囲気 ガス圧力が高いほど早い時刻に、また表面から近い場所で見られることが知られている。これは、 アブレーションプルーム中の放出粒子と雰囲気ガスとの多重衝突によるものである。アブレーシ ョンにより生成した運動量の大きな中性粒子やイオンが、雰囲気ガスと衝突して運動量を失う過 程を示している。







Fig.12(1)~(3)は大気雰囲気、圧力 5.3 ×10⁻² MPa の条件でのプラズマのイメージである。画像の1 辺は 4.5 mm である。図から、プラズマ発生直後の 195 ns から 555 ns まではプラズマはほとんど 膨張していない。プラズマ発生から 500 ns を過ぎるとプラズマは膨張し始めるが、その広がりは



Fig.12. Temporal variation of plasma emission at 5.3×10^{-2} MPa.

小さく発生直後の2倍程度である。時間が1µsを過ぎるとプラズマは拡散する。Fig.12の撮影時刻 195 ns および 555 ns における発光の中心位置の間隔は約0.56 mm である。この変化からプラズマの移動速度を求めると、約1,600 m/s が得られる。これ以降の時間ではプラズマの中心は移動せず、この位置で拡散しているように見える。

Fig.13 は、雰囲気ガスがヘリウム(1)~(3)と、アルゴン(4)~(6)についてプラズマの膨張の様子を 示したものである。プラズマプルームの進展速度は雰囲気ガスの密度が低いほど速くなるので、 ヘリウム雰囲気中のプラズマは進展が早い。アルゴン雰囲気では、プルームが分裂して観測され た。レーザー光を照射するとその直後に銅原子、イオンさらに微粒子が放出され、レーザービー ムを吸収して高温のプラズマが形成される。レーザーパルス終了後もターゲットから微粒子の供 給が続くためプルームの発光領域は拡大する。微粒子の放出が終了するとプルームへの熱供給が 途絶えて冷却が始まり、ターゲット付近でプルームが収縮を始める。このとき、微粒子はターゲ ットに引き寄せられて付着するが、その一部は反射して高く舞い上がる。ヘリウム雰囲気でも同 様に減少は生じるが、高温のプルーム先端部はアルゴンに比べてターゲットから離れている。そ の結果、プルームの冷却に伴って微粒子を引き寄せる力が低いのでターゲットに到達する微粒子 が減少し、ヘリウム雰囲気ではプルームの分裂が観測しにくいと考えられる。



(1) He, t=75 ns



(4) Ar, t=75 ns



(2) He, t=225 ns



(5) Ar, t=225 ns



(3) He, t=425 ns



(6) Ar, t=425 ns



3.2 原子励起温度

原子の励起温度はプラズマの特性を表すパラメータの一つであり、プラズマが局所熱平衡状態 にあると仮定すると、スペクトルの発光強度から励起温度を求めることができる。温度算出には スペクトル線放出係数の絶対値を用いる方法があるが、測定光学系の絶対感度較正を必要とする。 このため、波長が出来るだけ接近していて、かつ励起エネルギーが適当に離れたスペクトル線を 見つけることが出来れば、複数のスペクトル線の放出係数の相対比から温度を求めることが出来 る。これは線対法と呼ばれている。スペクトル強度*I*は、原子の励起温度*T*と次の関係がある。

$$I_{jk} \propto g_k A_{jk} \exp(-\frac{E_k}{kT}) \tag{1}$$

ここで、*I_{jk}*は、エネルギー準位が *k* から *j* へ遷移する際のスペクトルの発光強度、*g_k*は*g*因子、 *A_{jk}*は遷移確率、*E_k*は励起エネルギー、*k*はボルツマン定数である。励起温度を求めるには、幾つ かのエネルギー準位間の遷移で発生する光の強度を測定する必要がある。Fig.14 は銅原子の励起 温度の測定に使用したスペクトル線の一例である。Table 1 のスペクトル線の強度をボルツマンプ ロットすることによって励起温度を求めることができる。



Fig.14. Copper spectrum near the wavelength of 402 nm used to calculated excitation temperature.

Fig.15. Boltzmann plot.

Fig.15 は大気雰囲気中の遷移のスペクトル強度のボルツマンプロットを線形フィットした結果 である。図の傾きから原子の励起温度を求めると約9,980 K が得られる。同様に、同じ条件で雰 囲気ガスがアルゴンおよびヘリウムの場合の励起温度を求めるとそれぞれ約 12,600 K および約 5,900 K が得られ、アルゴン雰囲気の温度が最も励起温度が高く、他の気体に比べて高温のプラズ マが発生していることがわかった。



Fig.16. Excitation temperature as a function of Fig.17. Excitation temperature as a function of gate ablation laser energy. delay time.

Fig.16 は原子励起温度のアブレーションレーザーエネルギー依存性である。原子励起温度は、 入射エネルギーが大きいほど高くなる傾向を示す。この結果は Fig.9 のスペクトル強度の変化と 同様であり、プラズマ密度が高くなるとプラズマ温度も高くなることを示している。

Fig.17 は、510.55 nm と 521.82 nm の 2 本のスペクトルの強度比から求めた原子励起温度の観測時間依存性である。この結果から、レーザー照射直後の原子励起温度は最大温度に比べて低く、レーザー照射後 1~2 µs で最大値を取ることがわかる。

Fig.18には、Fig.6の510.55 nm と 521.82 nm の2本のスペクトル線の強度比から求めた励起温度を示した。図よりスペクトル線の強度比はレーザー光照射からの観測時間とともに大きくなる。 これは上準位密度の増加を示している。510.55 nm に対する 515.32 及び 521.82nm のスペクトル強度から求めた温度は概ね一致している。この結果から、レーザー光照射直後のプラズマ温度は低く、約1 μs 程度で最高温度に達するものと考えられる。これは、Fig.17 の結果とも一致している。



Fig.18. Spectral intensities ratio and excitation temperature.

Fig.19. Excitation temperature as a function of distance from copper surface.

Fig.19 は、レーザー光照射から 2 µs 後における試料上面からの位置と励起温度の関係を示した ものである。横軸は試料からの位置、縦軸は励起温度である。励起温度は、ばらつきがあるもの の、試料直上 1.5 mm 程度前後の位置が最も高く、試料上 2 mm 以上で温度が低下している。これ らの測定から、高励起状態の原子が高い占有率で分布する時刻、位置の存在することがわかった。

3.3 電子密度

3.2 ではレーザーアブレーションによって生成されたプラズマが局所熱平衡状態にあると仮定 して励起温度を求めた。原子励起温度の妥当性を示すために電子密度を見積もってみる。プラズ マが局所熱平衡にある条件としては、プラズマ中の電子密度(*N_e*)が次の関係を満足する必要が ある。

$$N_a \ge 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3 \tag{2}$$

(2) 式に温度、エネルギーを代入して電子密度を求めると約 2.2×10¹⁵ cm-³ が得られる。一方、 測定された原子のスペクトル幅は 0.1 nm のオーダーである。原子のスペクトル幅は、測定機器の 持つ装置幅の他に、自然幅、ドップラー効果、シュタルク効果によって広がる。本測定系におけ る装置幅は 10⁻² nm のオーダーである。自然幅は遷移確率から 10⁻⁵ nm オーダーの値となるので装 置幅に比べて無視できるほど狭い。ドップラー効果によるスペクトル広がりは次式で求めること ができる。

$$\Delta \lambda_D = \lambda_D \sqrt{\frac{8kT\ln 2}{Mc^2}} \tag{3}$$

ここでは、*λ_D*はスペクトルの中心波長、*k*はボルツマン定数、*T* は温度、*M* は原子の質量、*c* は 光速である。この式に原子の励起温度として、上で求めた温度の中、10,000 K を代入してドップ ラー幅を計算すると約 0.0046 nm が得られる。これらの値は観測されるスペクトル幅に比べて狭 いため、スペクトルの広がりはシュタルク効果が主要因と考えてよい。このため、スペクトル広 がりがシュタルク効果によるものとして電子密度を求める。シュタルク効果によるスペクトル幅 と電子密度には次の関係がある³⁴⁻³⁸⁾。

$$\Delta\lambda = 2\left\{1 + 5.53 \times 10^{-6} n_e^{1/4} \alpha (1 - 0.0068 n_e^{1/6} T^{1/2})\right\} \times 10^{-22} w n_e \qquad (4)$$

ここで、 n_e は電子密度、Tは温度、 α はイオン広がりパラメータ、wは電子衝突半値幅である。(4) 式の第1項は中性原子の電子による、また、第2項はイオンによる広がりを補正している。この 式に 10,000K を代入して観測時間 2 μ s におけるスペクトル幅から電子密度を求めると 1.5×10¹⁷ cm⁻³が得られ、(2) 式より求まる電子密度より大きい。したがって、プラズマ内は温度平衡にあ ると考えて良く、求めた原子の励起温度も妥当な値と考えられる。

4. まとめ

模擬金属試料として銅の発光特性を、LIBS を用いて測定した。この結果、プラズマの発光強度 は、雰囲気ガスの影響が大きく、アルゴン、ヘリウム、大気の中でアルゴン雰囲気中での強度が 最も高いことがわかった。スペクトル強度は、レーザー照射後、1~2 μs で最大になった後、減衰 する傾向が観測された。スペクトル幅は、シュタルク効果の影響が大きく、観測遅延時間及び雰 囲気ガスによって変化する。特に、スペクトル分解能を高めるにはヘリウム雰囲気が適している ことがわかった。線対法により求めたプラズマ温度はレーザー照射後、1~2 μs で最大 10,000 K 程度になりその後低下すること、入射レーザーエネルギーの増大に伴って高くなる傾向を示すこ とがわかった。

参考文献

- F. Brech, L. Cross," Optical microemission simulated by a ruby MASER," Appl. Spectrosc., 16, pp.59 (1962)
- Y. Iida," Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation process of solid samples," Spectrochimica Acta 45B, pp.1353-1367 (1990)
- 3) E. Stoffels, P. Weijer, J. Mullen," Time-resolved emission from laser-ablated uranium," Spectrochimica Acta 46B, pp.1459-1470 (1991)
- 4) R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo, H.J.L. Steen, M. Angelone," Semi-quantitative time resolved LIBS measurements," Appl. Phys. B65, pp.101-107 (1997)
- 5) W. Pietsch, A.Petit, A. Briand," Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma – basic investigations and analytical results," Spectrochimica Acta B53, pp.751-761(1998)
- J.A. Aguilera, C. Aragon," A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure," Appl. Phys. A69, pp.S475-S478 (1999)
- P. Fichet, A. Toussaint, J.F. Wagner," Laser-induced breakdown spectroscopy: A tool for analysis of different types of liquids," Appl. Phys. A69, pp.S591-S592 (1999)
- B.W. Smith, A. Quentmeier, M. Bolshov, K. Niemax," Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-excited atomic fluorescence spectroscopy," Spectrochimica Acta B54, pp.943-958 (1999)
- L.A. King, I.B. Gornushkin, D. Pappas, B.W. Smith, J.D. Winefordner," Rubidium isotope measurements in solid samples by laser ablation-laser atomic absorption spectroscopy," Spectrochimica Acta B54, pp.1771-1781 (1999)

- A.Quentmeier, M. Bolshov, K. Niemax," Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-atomic absorption spectroscopy," Spectrochimica Acta B56, pp.45-55 (2001)
- C.A. Smith, M.A. Martinez, D.K. Veirs, D.A. Cremers," Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma," Spectrochimica Acta B57, pp.929-937 (2002)
- S. Nasrazadani, H. Namduri," Study of phase transformation in iron oxides using Laser Induced Breakdown Spectroscopy," Spectrochimica Acta B61, pp.565-571 (2006)
- 13) A.M. Sherbini, Th.M. El Sherbini, H. Hegazy, G.Gristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni," Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements," Spectrochimica Acta B60, pp.1573-1579 (2005)
- O.A. Nassef, H.E. Elsayed-Ali," Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy," Spectrochimica Acta B60, pp.1564-1572 (2005)
- K.Y. Yamamoto, D.A. David, A. Cremers, M.J. Ferris, L.E. Foster," Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument," Appl. Spectrosc., 50, pp.222-233 (1996)
- A.V. Pakhomov, W. Nichols, J.Borysow," Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Lead in concrete," Appl. Spectrosc., 50, pp.880-884 (1996)
- 17) A.S. Eppler, D.A. Cremers, D.D. Hickmott, M.J. Ferris, A.C. Koskelo," Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Appl. Spectrosc., 50, pp.1175-1181 (1996)
- 18) A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo, H.J.L. Steen," Trace pollutant analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique," Appl. Phys. B63, pp.185-190 (1996)
- 19) R. Barbini, F.Colao, R. Fantoni, A. Palucci, F. Capitelli," Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils," Appl. Phys. A69, pp.S175-S178 (1999)
- 20) L. St-Onge, R. Sing, S. Bechard, M.Sabsabi," Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air," Appl. Phys. A69,pp.S913-S916 (1999)
- S. Koch, W. Garen, M. Muller, W. Neu," Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)," Appl. Phys. A79, pp.1071-1073 (2004)
- 22) R.S. Harmon, F.C. De Lucia, A.W. Miziolek, K.L. McNesby, R.A. Walters, P.D. French," Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) – an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis," Geochemistry Exploration, Environment, Analysis, 5, pp.21-28 (2005)
- 23) D.A. Cremers," The Analysis of Metals at a Distance Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Appl. Spectrosc., 41, pp.572-579 (1987)
- 24) R. Sattmann, R. Noll," Laser-induced breakdown spectroscopy of steel sampling using multiple

Q-switch Nd: YAG laser," L. Phys. D: Appl. Phys. 28, pp.2181-2187 (1995)

- 25) C. Aragon, J.A. Aguilera, F. Penalba," Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser," Appl. Spectrosc., 53, pp.1259-1267 (1999)
- 26) P. Fichet, P. Mauchien, C. Moulin," Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Appl. Spectrosc., 53, pp.1111-1117 (1999)
- 27) M. Tran, B.W. Smith, D.W. Hahn, J.D. Winefordner," Detection of Gaseous and Particulate Fluorides by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Appl. Spectrosc., 55, pp.1455-1461 (2001)
- 28) O.Samek, D.C.S. Beddows, H.H. Telle, G.W. Morris, M. Liska, J. Kaiser," Quantitative analysis of trance metal accumulation in teeth using laser-induced breakdown spectroscopy," Appl. Phys. A69, pp.S179-S182 (1999)
- 29) O. Samek, H.T. Telle, D.CS. Beddows," Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, *in vitro* and *in vivo* identification of carious teeth," BMC Oral Health 2001, 1:1
- M. Maida, T. Hamada, A. Kuwako," Novel Compost Analyzer Using Laser-Induced breakdown Spectroscopy," TOSHIBA review, 60, pp.45-48 (2005) in Japanese
- 31) D.A. Cremers, R.C. Wiens, M.J. Ferris, J.D. Blacic, R. Brennetot, S. Maurice," Development of Laser-Induced Breakdown spectroscopy (LIBS) for Analysis of Geological Samples on Planetary Missions," Lunar and Planetary Science XXXIII (2002)
- 32) W. Pierce, S.M. Christian, M.J. Myers, J.D. Myers," Field-testing for environmental pollution using briefcase sized portable LIBS system," 3rd International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications, Torremulinus, Spain, September
- J. Scaffidi, S.M.Angel, D.A. Cremers," Emission Enhancement Mechanism in Dual-Pulse LIBS," Anal. Chem. pp.25-32 (2006)
- 34) T.Neger, H. Jager," Stark widths of Cu I and Cu II lines," Z.Naturforsch. 42a, pp.429 -430 (1987)
- 35) B.Y. Man, Q.L. Dong1, A. H. Liu, X. Q. Wei, Q.G. Zhang, J. L. He1, X. T. Wang," Line-broadening analysis of plasma emission produced by laser ablation of metal Cu," J. Opt. A 6, pp.17-21 (2004)
- 36) H.R. Griem; Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1964)
- 37) S.Freudenstein, J.Cooper," A simple formula for estimating stark width of neutral lines," Astrophys. J., 224, pp.1079-1084 (1978)
- 38) N.M. Shaikh, B.Rashid, S.Hafeez, Y.Jamil and M.A.Baig1," Measurement of electron density and temperature of laser-induced zinc plasma," J. Phys. D: Appl. Phys. 39, pp.1384–1391 (2006)

This is a blank page.

表1. SI 基本単位						
甘木	ţ.		SI	基	本ì	単位
本 平 §	基个重		名	称		記号
長	Лt	メ	ĺ	Γ	イ	m
質	量	キ	ロク	ブラ	\mathcal{L}	kg
時	間		形	l)		s
電	流	7	$\boldsymbol{\mathcal{V}}$	\sim	7	А
熱力学》	且度	ケ	\mathcal{N}	ビ	ン	Κ
物質	量	モ			ル	mol
光	度	力	$\boldsymbol{\mathcal{V}}$	デ	ラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位	の例
an SI 基本単位	
名称	記号
面 積平 方 メ ー ト ル	m ²
体 積立法メートル	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)キログラム毎立法メートル	kg/m ³
質量体積(比体積) 立法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
(物質量の)濃度 モル毎立方メートル	$mo1/m^3$
輝 度カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率(数の)1	1

÷ c oT 埣丽垚

衣 5.51 接與語									
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号				
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d				
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с				
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m				
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ				
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n				
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р				
10^{6}	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f				
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	а				
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	Z				
10 ¹	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	у				

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

	21 租立 中位					
組立量	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		
= - /		1		-1 (h)		
半 面 角	フジアン ニ	rad		m • m *=1 (5)		
立 体 角	ステラジアン ^(a)	$sr^{(c)}$		$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$		
周 波 券	ヘルツ	Hz		s ⁻¹		
力	ニュートン	Ν		m•kg•s ⁻²		
圧力,応力	パスカル	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$		
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N•m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$		
工 率 , 放射 束	ワット	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$		
電荷, 電気量	クーロン	С		s•A		
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$		
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$		
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$		
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$		
磁東	ウェーバ	Wb	V•s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$		
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$		
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$		
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		K		
光 束	ルーメン	1m	$cd \cdot sr^{(c)}$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd = cd$		
照度	ルクス	1 x	1m/m^2	$m^2 \cdot m^{-4} \cdot cd = m^{-2} \cdot cd$		
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq		s ⁻¹		
吸収線量, 質量エネル	H L I	Cu	T/lea	22		
ギー分与, カーマ		чy	J/ Kg	m•s		
線量当量,周辺線量当						
量,方向性線量当量,個	シーベルト	Sv	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$		
人線重当重,組織線量当						

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区 別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの 用例は表4に示されている。

(b)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"1"は明示されない。
 (c)測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d)この単位は、例としてミリセルシウス度m℃のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

和立量		SI 組立単位			
和立里		名称	記号	SI 基本単位による表し方	
粘	度	パスカル秒	Pa•s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$	
力のモー	メント	ニュートンメートル	N•m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$	
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	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$	
角 加	速 度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$	
熱流密度,放	女射照度	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	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
質量熱容量(比) 質量エント	熱容量), ロピー	ジュール毎キログラム 毎ケルビン	J/(kg \cdot K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
質 量 エ ネ (比 エ ネ ル	ル ギ ー ギ ー)	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
熱 伝	導 率	ワット毎メートル毎ケ ルビン	W/(m \cdot K)	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-3} \cdot \mathbf{K}^{-1}$	
体積工ネ	ルギー	ジュール毎立方メート ル	J/m^3	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$	
電界の	強さ	ボルト毎メートル	V/m	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-3} \cdot \mathbf{A}^{-1}$	
体積	電 荷	クーロン毎立方メート ル	C/m^3	$m^{-3} \cdot s \cdot A$	
電気	変 位	クーロン毎平方メート ル	C/m^2	$m^{-2} \cdot s \cdot A$	
誘 電	率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$	
透 磁	率	ヘンリー毎メートル	H/m	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-2} \cdot \mathbf{A}^{-2}$	
モルエネ	ルギー	ジュール毎モル	J/mo1	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mo1^{-1}$	
モルエント 1 モル 熱	コピー, 容量	ジュール毎モル毎ケル ビン	J∕(mo1 • K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mo1^{-1}$	
照射線量(X線及	反びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$	
吸収線	量 率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$	
放 射	強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$	
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)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$	

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

_

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	0	$1^{\circ} = (\pi / 180)$ rad
分	,	1' = $(1/60)^{\circ}$ = $(\pi/10800)$ rad
秒	"	1" = $(1/60)$ ' = $(\pi/648000)$ rad
リットル	1, L	$11=1 \text{ dm}^3=10^{-3}\text{m}^3$
トン	t	1t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1Np=1
ベル	В	1B=(1/2)ln10(Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位で 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 単位であらわされる数値				
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49) \times 10^{-19}J$				
統一原子質量単位	u	1u=1.6605402(10)×10 ⁻²⁷ kg				
天 文 単 位	ua	1ua=1.49597870691(30)×10 ¹¹ m				

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と

併用されるその他の単位					
名称	記号	SI 単位であらわされる数値			
海 里		1 海里=1852m			
ノット		1 ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s			
アール	а	$1 \text{ a=} 1 \text{ dam}^2 = 10^2 \text{m}^2$			
ヘクタール	ha	$1 \text{ ha}=1 \text{ hm}^2=10^4 \text{m}^2$			
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa			
オングストローム	Å	1 Å=0. 1nm=10 ⁻¹⁰ m			
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=10^{-28} \text{m}^2$			

固有の名称を含むCGS組立単位 表 9 記号 SI 単位であらわされる数値 名称 I 1 erg=10⁻⁷ J 1 dyn=10⁻⁵N N ト erg ダ 1 ン dyn メポ 7 ズ Р 1 P=1 dyn • s/cm²=0.1Pa • s ス ス ŀ _ ク St 1 St $=1 \text{ cm}^2/\text{s}=10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ ガ ウ ス G 1 G ≙10⁻⁴T ステ ド エ ル ッ 0e1 Oe ≙(1000/4π)A/m ウ $\overrightarrow{}$ ク ス ル Mx 1 Mx ≙10⁻⁸Wb I ス チ ル ブ sb $1 \text{ sb} = 1 \text{ cd/cm}^2 = 10^4 \text{ cd/m}^2$ 朩 ŀ ph 1 ph=10⁴1x <u>Gal =1cm/s²=10⁻²m/s²</u> ガ

ル Ga]

	表10. 国際単位に属さないその他の単位の例						
		名利	б		記号	SI 単位であらわされる数値	
キ	ユ		IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq	
\mathcal{V}	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$	
ラ				F	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy	
$\scriptstyle u$				A	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv	
Х	線		単	位		1X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm	
ガ		${}^{\nu}$		7	γ	$1 \gamma = 1 nT = 10^{-9}T$	
ジ	ヤン	/)	スキ	-	Jy	$1 \text{ Jy}=10^{-26} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$	
フ	I.		ル	111		1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m	
メー	ートル	/系	カラゞ	ノト		1 metric carat = 200 mg = 2×10^{-4} kg	
ŀ				N	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa	
標	進	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa	
力	D		IJ	-	cal		
3	ク		D	~	11	1 1	