

液体中に YAG レーザで生成されたプラズマの物性に関する研究

Physical properties of laser-produced plasma in liquid

山口剛[†], 津田紀生^{††}, 山田諄^{††}

Tsuyoshi Yamaguchi, Norio Tsuda, Jun Yamada

Abstract The plasma produced by focusing YAG laser beam in liquid is studied. Little is known about laser-produced plasma in liquid. Thus, the purpose of this study is to elucidate the physical properties of liquid plasma. The ultra pure water melted NaCl up until 24 % is used as a test liquid. This article describes about electron density and electron temperature of the laser produced liquid plasma. Dense plasma with the electron density of the order of 10^{25} m^{-3} is obtained by Mach-Zender interferometer. The electron density is highest at the focal spot, and decreases away from it. The several spectral lines are obtained by observing spectroscopically plasma luminescence ranging from 240 nm to 850 nm in step of 0.1 nm. The electron temperature is calculated from line intensity ratio of Oxygen atom. The electron temperature is obtained to be the order of 10^4 K. One of application of this study is to improve the quality of water by resolving environmental materials.

1. はじめに

現在までに、固体表面や気体中に生成されたレーザープラズマの研究は多数行われており、幅広く産業応用に用いられている。しかし、液体中に生成されたレーザープラズマに関する研究はほとんど行われておらず、その物性は未知な部分が多い。そのため、本研究では液体レーザープラズマの物性の解明を主な目的としている。本研究の応用として、液体中に生成されたプラズマは液体中の汚染物質除去への利用が期待されている。レーザーを用いることによって液体中に高密度かつ高温のプラズマを容易に生成することができ、そして、電子温度が数万度と高温であることから汚染物質の分解効率が良いと考えられる。

本論文では、プラズマの基礎的な物理量である電子密度と電子温度について求めた。電子密度はマッハツエン

ダー干渉計を用いて二つの光路の位相差から求めた。電子温度はプラズマからの発光スペクトルを解析し、同定されたスペクトルラインから線スペクトル強度比を用いて求めた。

2. 実験装置

プラズマは、YAG レーザの基本波である 1064nm を焦点距離 60mm の集光レンズを用いることによって液体中に生成した。また、波長依存性を測定するために第 2 高調波である 532nm もまた用いている。本研究では LOTISTH 社製 LS-2135 の YAG レーザを用いている。ここで、各波長における YAG レーザの特性を表 1 に示す。

表 1. YAG レーザの特性

Wavelength [nm]	Max power [mJ]	Beam size [mm]	Spot diameter [μ m]
1064	350	3.7×5.2	120.0
532	180	6.1×5.6	80.0

[†] 愛知工業大学大学院 工学研究科
電気電子工学専攻 (豊田市)

^{††} 愛知工業大学 工学部 電気学科
電子工学専攻 (豊田市)

容器は内寸 75×45×70mm³ のアクリル製のものを使用し、入射用と観測用として石英ガラス製の窓を 3 ヶ所取り付けられている。溶液は、溶媒に超純水・溶質に NaCl を

用いて 24%まで混ぜることによって濃度依存性について検討している。NaCl は不純物の代用として用いている。

3. プラズマ生成メカニズム^{1),2)}

3.1 電離過程

レーザによるプラズマ生成の場合、電離が始まる焦点近傍の面積が 10^{-6}cm^3 と小さいので、その起因となる初期電子が存在しない。また、一般にレーザ光の光子 1 個が持つエネルギーは照射される原子の電離電圧よりもはるかに小さいため、それだけで直接電離を引き起こすことは出来ない。ここで、表 2 には各発振波長の光子エネルギーを、表 3 には各原子の電離電圧と電離に必要な光子数を示す。

表 2. 各発振波長の光子エネルギー

Wavelength [nm]	Photon energy [eV]
1064	1.164
532	2.330

表 3. 各原子の電離電圧と電離に必要な光子数

	H	O	Na	Cl
Ionization potential [eV]	13.60	13.62	5.14	12.97
photon number	1064[nm]	12	5	12
	532[nm]	6	3	6

そのため、初期電子は気体を構成する原子や分子の束縛電子が多数の光子を同時に吸収してイオン化が起こる多光子吸収過程で供給される。多光子電離過程によって生じた初期電子は、逆制動放射吸収過程によって加速される。そして、その加速された電子がつつぎと中性粒子と衝突し、衝突電離を繰り返すカスケード電離過程によってプラズマが生成される。

3.2 成長過程

液体中に生成されたレーザプラズマの成長過程には、Breakdown Wave による成長過程と Radiation Supported Shock Wave による成長過程の 2 つがあると考えられる。

ここで、Breakdown Wave は絶縁破壊の時間遅れにともなってプラズマが成長するメカニズムである。すなわち、レーザパワーがピークに達する前に焦点において絶縁破壊が起こったとすると、プラズマ化領域は光子をほぼ 100%吸収し、ライトコーン内で焦点後方に成長する。

一方、レーザを集光照射すると、焦点付近において絶縁破壊が起こることによって圧力が高まるため Shock wave が起こる。この Shock wave は周囲の液体による冷

却のため成長はすぐに抑えられる。しかし、焦点後方ではレーザ光照射により膨張し続ける。したがって、Radiation Supported Shock Wave とは、この Shock Wave でプラズマが成長する流体力学的な成長である。

4. 電子密度

4.1 電子密度測定方法

電子密度測定装置を図 1 に概略的に示す。液体レーザプラズマの電子密度は、アルゴンイオンレーザをプローブレーザとした、マッハツェンダー干渉計を構成することによって測定した。ここで、このプローブレーザはスプリッタを用いて、プラズマ中を透過する透過光と空气中を伝搬する参照光とに分割させている。したがって、これらの分割させたレーザ光を分光器のスリット上で干渉させることにより、その位相差から電子密度を測定した。ここで、アルゴンイオンレーザは波長 488nm、出力数 mW で発振し、分光器は焦点距離 1m、分解能 0.016nm の平面回折格子分光器を用いた。

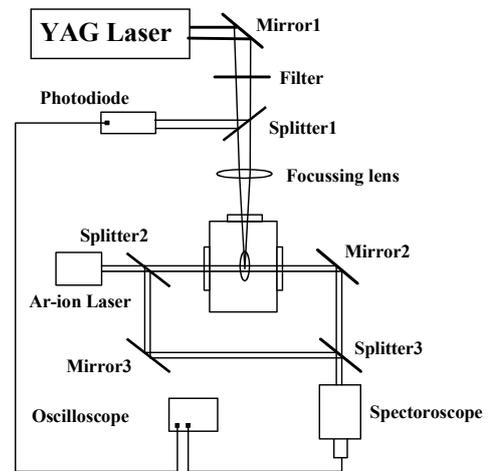


図 1. 電子密度測定装置

レーザ光が屈折率 μ のプラズマ中を伝搬するとき、その伝搬方向を x 座標と置き、プラズマの厚さを L とすると透過光と参照光の位相差 F_L は次式で与えられ、電子密度は光路に沿っての積分値を得ることになる。

$$F_L = \frac{1}{\lambda} \int_0^L (1 - \mu) dx \dots (1)$$

ここで、 λ はプローブレーザ光の波長を示す。また、電子密度の光軸方向の密度分布は、集光レンズと容器を XY ステージに載せ、光軸方向に前後に動かすことにより求めた。

オシロスコープで観測した干渉波形の例を図 2 に示す。ここで、波形の最初の部分ではプラズマによってプローブレーザー光の大部分が吸収・散乱されるため干渉波形は観測されない。しかし、レーザーパルス照射後は拡散によってプラズマが広がり、密度が減少していくためレーザー光の光強度が増加する。その結果、図 2 のような信号が観測される。

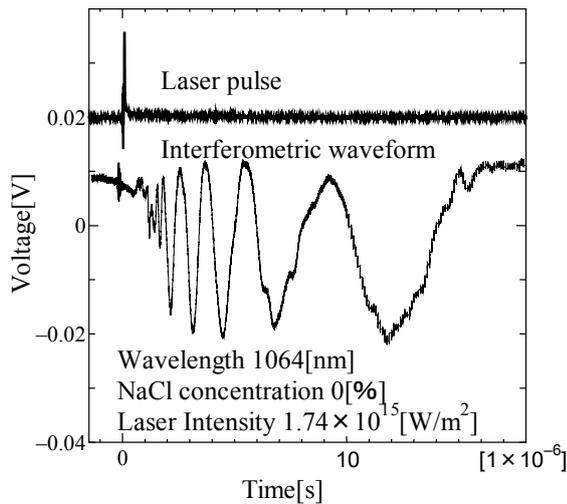


図 2. 干渉波形

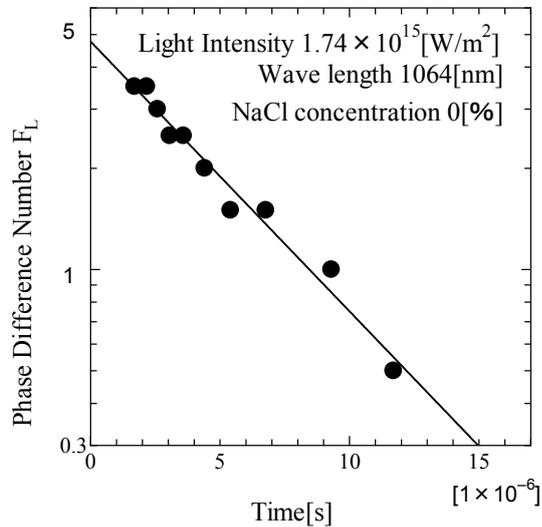


図 3. 外挿例

また、電子密度が最大時の位相変化量は波形の最初の部分が観測されないため、時間が十分に経過し、干渉波形の振動が収まったとされる点からフリンジの数をプロットして外挿することにより求めた。これにより、電子密度が最大時のフリンジ数 F_L が求められる。ここで、外挿した例を図 3 に示す。

次に、媒質中を通るプローブレーザー光の光路長 L について示す。光路長 L は YAG レーザのスポット径 r とレ

ーザ光の理論的拡がりから求められる。ここで、図 4 に半径 ω のガウシアンビームが焦点距離 f のレンズで集光された時の理論図を示す。

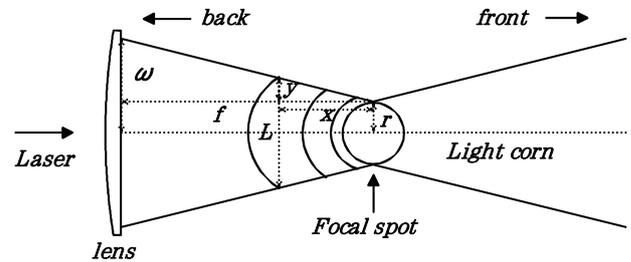


図 4. ガウシアンビーム理論図

図より光路長 L は理論曲線の傾きと YAG レーザのスポット径から以下の式で求められる。

$$L = 2 \left\{ r + |x| \left(\frac{\omega - r}{f} \right) \right\} \dots (2)$$

したがって、電子密度 n_e は位相変化量 F_L と光路長 L を求めることにより以下の式で求められる。

$$n_e = 2.18 \times 10^{15} \frac{F_L}{L \lambda} \dots (3)$$

4.2 電子密度測定結果

図 5 に NaCl 濃度 0% のときの各光強度における電子密度測定結果を示す。ここで、横軸はプラズマが最初に来た位置を 0 とした光軸方向の測定位置を示し、縦軸が電子密度の値となっている。また、焦点位置からレーザーの進行方向を前方とし、逆方向を後方としている。

図 5 より、発振波長 1064nm、532nm とともに 10^{25}m^{-3} 程度と高密度なプラズマが生成されたことが分かる。また、電子密度は焦点付近で最大となり、前方・後方とも焦点から離れるにしたがって減少する傾向にある。

また、前方に対し後方へは広い範囲で電子密度が観測されている。これは、エネルギーの供給による Breakdown Wave 成長過程によってプラズマが後方成長したためである。このため、532nm のときでは光強度が低くなると後方ではあまり観測されず、電子密度分布は焦点付近を境に対称的になった。

一方、1064nm のときには低い光強度でも広い範囲で電子密度が観測された。この要因として、1064nm のときではプラズマ生成の起因となる種が焦点以外でも出来ることが確認されており、結果として、このように広くなったと考えられる。

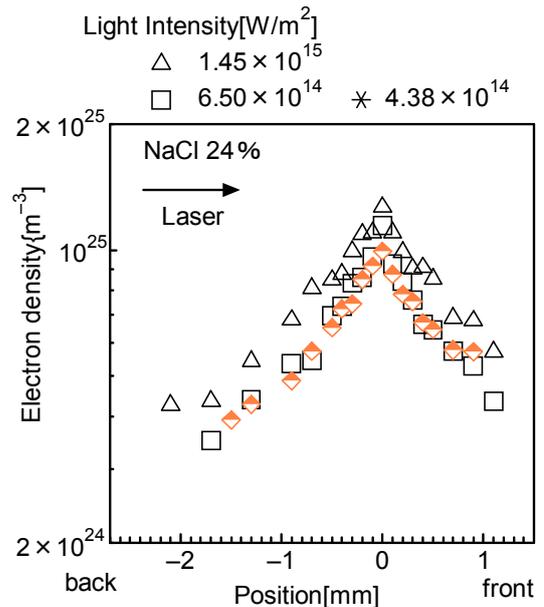
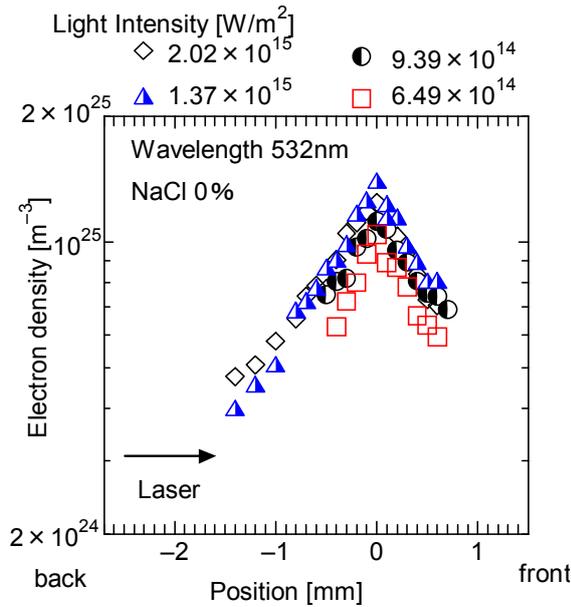
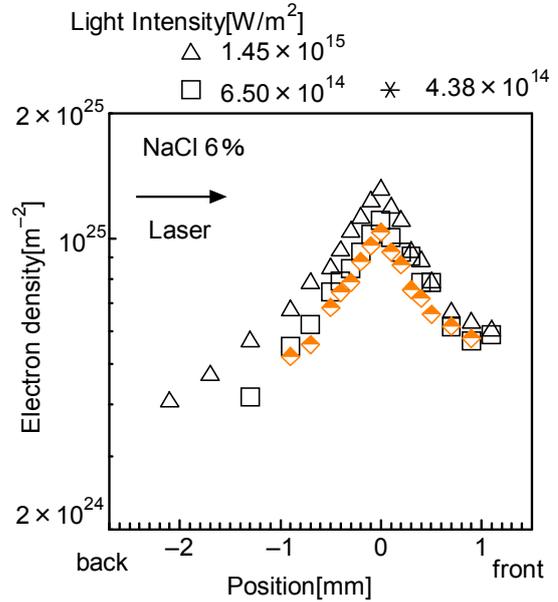
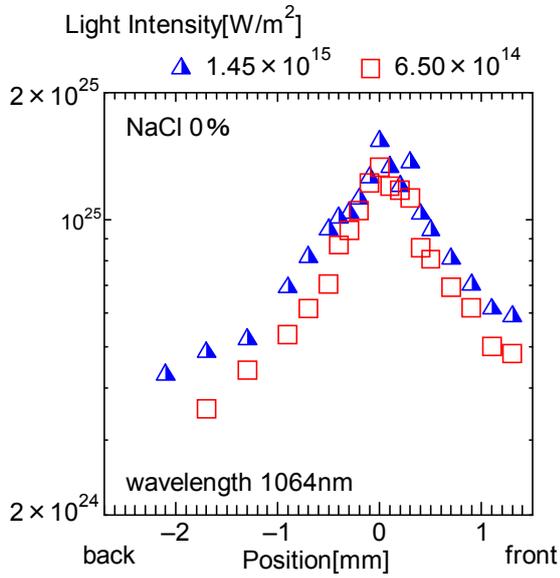


図 5. NaCl 濃度 0%における電子密度分布

図 6. NaCl 濃度 6%、24%における電子密度分布

次に、図 6 に発振波長 1064nm・NaCl 濃度を 6%、24% としたときの電子密度分布を示す。NaCl が加えられたことによってプラズマが出来やすくなったため、より低い光強度でもプラズマが生成され、電子密度を測定することが出来た。また、6%と 24%のときの密度分布を比較してみると、24%のほうが後方においてより広く観測されている。これは NaCl 濃度の増加にともなってプラズマが出来やすくなったことが要因として考えられる。

しかし、電子密度は波長・NaCl 濃度・光強度によらず全体的に 10^{25}m^{-3} 程度であった。

5. 電子温度測定方法

電子温度測定装置を図 7 に示す。ここで、液体レーザープラズマの電子密度は 10^{25}m^{-3} と高密度であることから衝突過程が放射過程に比べて無視できると考えられるため、局所熱平衡が成り立つと考えられる。そこで、局所熱平衡が成り立つとき、電子温度は以下の式を用いて、線スペクトル強度比より求められる。

$$\ln\left(\frac{I_{21}\lambda_{21}}{g_2 A_{21}}\right) = -\frac{E_2}{kT_e} + C \dots (4)$$

ここで、 I_{21} は発光強度、 g_2 は統計的重み、 A_{21} は遷移確率、 E_2 は上準位エネルギーレベル、 T_e は電子温度、 k はボルツマン定数、 C は定数である。

したがって、電子温度はプラズマからの発光を分光測定し、(4)式を用いて求めた。分光測定は生成されたプラズマからの発光を焦点距離 100mm のリレーレンズを用いて分光器のスリット上で結像した。

また、スペクトル分布は観測された分光波形のピーク値を 240nm~850nm の波長範囲で 0.1nm ごと測定を行うことによって得た。

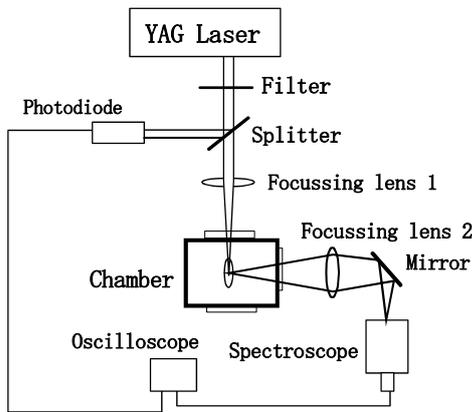


図 7. 電子温度測定装置

そこで、図 8 に NaCl 濃度 0% におけるスペクトル分布を示す。図の中心付近に強く現れている発光ラインは 532nm 付近にあることから YAG レーザからの散乱光であると考えられる。

図 8 より連続光上に多くの発光ラインが観測された。これらのラインは主に水素原子と酸素原子からの発光ラインが観測されたと考えられる。そこで、酸素原子からの発光ラインを同定し、線スペクトル強度比より求める。

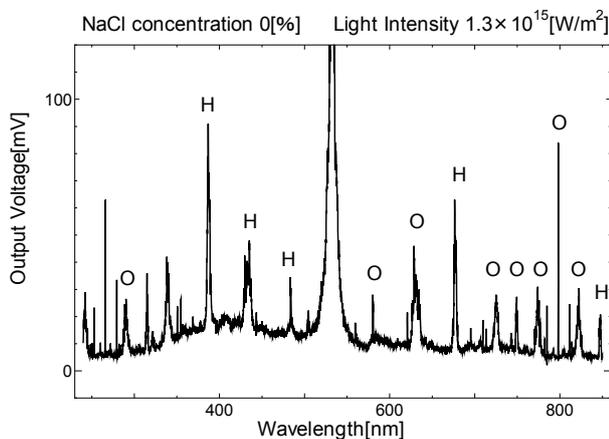


図 8. スペクトル分布

表 4. 酸素原子の発光ライン

λ_{21} [nm]	E_1 [eV]	E_2 [eV]	g_2	A_{21} [sec ⁻¹]
386.9	12.88	16.11	15	3.26E+05
435.1	9.52	12.36	9	6.60E+05
628.5	14.1	16.08	27	6.30E+06
676.3	9.14	10.99	1	6.00E+07
725.6	10.99	12.7	3	6.20E+06
749.3	14.12	15.78	15	4.08E+07
775.3	9.14	10.74	15	3.40E+07
799.9	10.99	12.54	21	3.73E+07
822.0	12.54	14.05	15	3.23E+07
845.0	9.52	10.99	9	2.80E+07

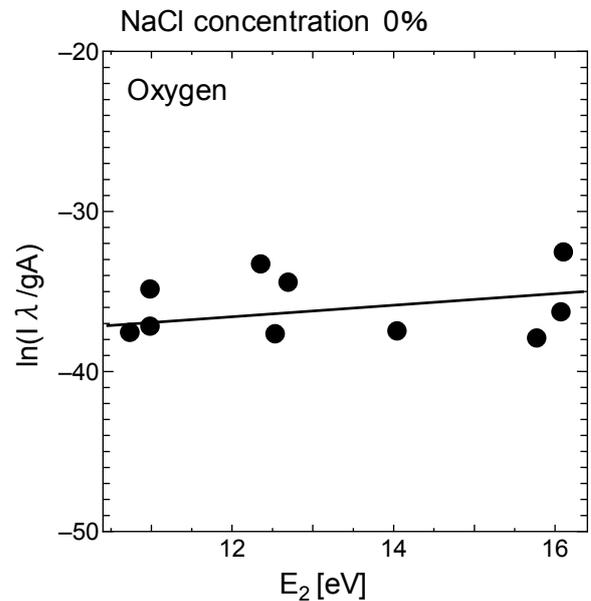


図 9. 酸素原子の発光ラインから得られた線スペクトル強度比

ここで、表 4 に同定された酸素原子のエネルギー準位、統計的重み、遷移確率を示す。^{3), 4)}よってこれらより、図 9 に横軸に同定された酸素原子ラインの上準位のエネルギーレベルを表した線スペクトル強度比を示す。したがって、電子温度を図 9 に示した直線の傾きより求めると約 3.5×10^4 K 程度となった。

6. まとめ

本研究では、レーザを用いて液体中に生成されたレーザプラズマの基礎的な物理量である電子密度と電子温度について求め、液体レーザプラズマの物性の解明を目指した。

電子密度は、マッハツェンダー干渉計を構成し、プラズマ中を透過する透過光と空気中を伝搬する参照光の位相差から求めた。また、集光レンズと液体を入れる容器を X ステージに載せることで光軸方向の密度分布を求め

た。結果として、電子密度は 10^{25}m^{-3} 程度と高密度であり、焦点付近で最大となることが分かった。そして、焦点から離れるにしたがって減少する傾向にあった。

また、光強度が低いときでは焦点を境に前方・後方で対称的となったが、光強度が高くなるとプラズマの後方成長にともなって後方で広く測定された。

ここで、完全電離プラズマでは問題とならないが、そうでない場合、中性原子の屈折率が測定結果に影響を及ぼしている可能性がある。そこで、単一波長から測定した屈折率からは中性原子の密度と電子密度とを分離して決定することが出来ないため、2 つの異なる波長のプローブを用いる必要があると考えられる。

次に、電子温度はプラズマからの発光を分光分析し、線スペクトル強度比より求めた。プラズマからの発光をリレーレンズを用いて、分光器のスリット上へ結像し、240nm～850nm の範囲で 0.1nm ずつ測定することによりスペクトル分布を得た。

その結果、連続光上に多くの発光ラインが観測され、水素原子および酸素原子からの発光ラインが同定された。そこで、酸素原子から同定されたラインから線スペクトル強度比を用いて電子温度を求めたところ約 $3.5 \times 10^4\text{K}$ 程度であった。

参考文献

- 1) Norio Tsuda, Jun Yamada: “Observation of forward breakdown mechanism in high pressure argon plasma produced by irradiation by an excimer laser. J.Appl.Phys, Vol.81, No.2, pp.582-586(1997-2)
- 2) Jun Yamada, Norio Tsuda, Yoshiyuki Uchida, Hideo Huruhashi, Toshio Sahashi: “Development Mechanism of High Pressure Argon Plasma Produced by Irradiation of Excimer Laser” T.IEE Japan, Vol.114-A, No4, pp.303-308 (1994-4)
- 3) W. L. Wiese, M.W. Smith, and B. M. Glennon : Atomic Transition Probabilities Volume I Hydrogen Through Neon, Institute for Basic Standards, National Bureau of Standards, Washington, D. C.
- 4) W. L. Wiese, M.W. Smith, and B. M. Miles : Atomic Transition Probabilities Volume II Sodium Through Calcium, Institute for Basic Standards, National Bureau of Standards, Washington, D. C.

(受理 平成 20 年 3 月 19 日)