

# レーザー誘起ブレークダウン分光法を用いた大気中エアロゾルのリモート成分分析手法の開発



柴川智弘<sup>1</sup> (somekawat@ill.or.jp)

大塚昌孝<sup>2</sup>, 久世宏明<sup>3</sup>, 前田佳伸<sup>2</sup>, 藤田雅之<sup>1,4</sup>, 宮永憲明<sup>4</sup>

<sup>1</sup>(公財)レーザー技術総合研究所, <sup>2</sup>近畿大学理工学部

<sup>3</sup>千葉大学環境リモートセンシング研究センター, <sup>4</sup>大阪大学レーザー科学研究所

## 金属元素エアロゾルのリモート計測に向けて

鉄、亜鉛、鉛などの金属元素を含むエアロゾルは都市大気中で比較的多数見つかり、これらが大量に人の体内に入り込んだ際には、アレルギーの悪化を招くなど、健康被害が報告されています。例えば、3~5月にかけて日本に多数回飛来する黄砂(図1)は、農作物などへの砂塵被害だけでなく、輸送途中で人為起源の大気汚染物質(Okuda et al., 2008など)の付着が知られており、越境汚染問題として新たな一面も見せています。

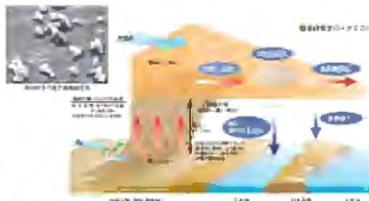


図1. 黄砂 (<http://www.env.go.jp/earth/dss/pamph/index.html>より)

黄砂はレーザーの偏光を利用したライダー技術によって飛来情報の把握は実施されていますが、付着物の成分分析までは行えません。そこで、大気中の金属エアロゾルをリモートで識別するレーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS)の開発を開始しました。

## レーザー誘起ブレークダウン分光(LIBS)法によるリモート成分分析

レーザー誘起ブレークダウン分光(LIBS)法は、被測定対象物質に短パルスレーザーを照射して発生したプラズマを分光測定することによって、その場でリアルタイムに物質の元素の分析が可能な手法です。LIBS法ではナノ秒のパルス幅を持つレーザーを用いることが多いですが、リモート計測における計測距離はレンズ等の集光光学素子の性能に制限されるため、100m程度になります。しかしながら、フェムト秒レーザーではパルスのチャープをコントロールすることでkmオーダーの遠隔成分分析が可能であるとの報告(Kasparian et al., 2003)があり、大気中金属エアロゾルのリモート成分分析に最適なレーザー光源だと考えられます。

図2に波長800 nm、パルス幅100 fs、繰り返し10 Hz、出力13 mJのフェムト秒レーザーを用いたリモートLIBS計測実験を示しています。1m離れた位置に設置したSiのリモート計測結果(Si 10000)と3 m離れたSiからの信号(Si 3000)と比較すると、信号強度が弱くなり、1 mで観測可能であった複数のLIBS信号が観測できなくなっています。このように、リモートでのプラズマ発光は距離の2乗で減衰するために、検出感度が悪くなるのが予想されます。そのため、ダブルパルスLIBS法を用いた検出感度の向上も検討しています。

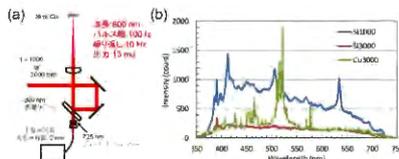


図2. フェムト秒レーザーを用いたリモートLIBS計測の(a)実験配置図と(b)LIBSスペクトル

## ダブルパルスLIBS法

ある時間間隔を持った二つレーザーパルスを連続で試料に照射するダブルパルスLIBS法(図3)では、1つ目のレーザーパルスでプラズマを生成し、2つ目のレーザーパルスでプラズマを再加熱することで、LIBS信号を増強させることが可能です。



図3. ダブルパルスLIBS法の原理

ダブルパルスLIBS法は、一般的には図4(a)で示すような干渉計型の光学配置になります。ハーフミラーを用いてレーザービームを2つに分離し、片方の光路ではステージを用いて空間的に時間遅延を加えた後、2枚目のハーフミラーでレーザービームを再び結合します。図4(b)がフェムト秒レーザーを用いたダブルパルスLIBS法による信号増強効果です。光学遅延を50 ps加えたダブルパルスを利用するだけで、CuのLIBS信号が同じ強度のシングルパルスLIBSの場合と比較して、6倍程度大きくなっています。しかしながら、この干渉計型の光学配置では、図中の「結合ロス」と示した方向にレーザー出力の50%が光学系からはずれ、レーザーの出力を効率的に利用できません。そこで、結合ロスがない2枚のポライザーを用いたダブルパルス光学系を考案しました。

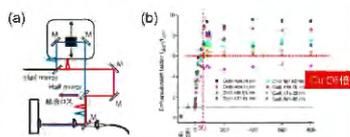


図4. (a)干渉計型のダブルパルス光学系、(b)フェムト秒レーザーを用いたダブルパルスLIBS法による信号増強効果(Pinon et al., 2005)

## ポライザーを用いた新しいダブルパルスLIBS光学系

偏光子を用いた図5(a)の光学配置では、レーザービームの分離をポライザーで行うために、結合ロスのないダブルパルス対の作成が可能で、従来の図4(a)のハーフミラーでの結合はダブルパルスの偏光方向は同じですが、本配置ではS、P偏光の順に照射されます。また、本配置では最初のポライザーに入射させるレーザーの偏光方向によって、ダブルパルスの出力比をコントロールすることが可能です。本実験では、レーザーの出力比は1:1となるように波長板を調整し、シングルパルスとのLIBS信号強度の比較実験ではS偏光が100%となるように波長板の角度を調整しています。

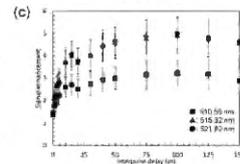
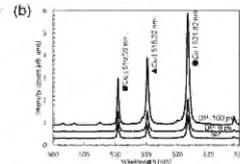
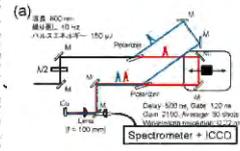


図5. (a)ポライザーを用いたダブルパルスLIBS光学系、(b)LIBSスペクトル、(c)信号増強効果(1.9 J/cm<sup>2</sup>)

図5(b)にフェムト秒レーザーを用いたダブルパルスLIBSスペクトルを示します。510.55, 515.32, 521.82 nmに見られるのがCuのLIBS信号です。DP: 0 ps, DP: 100 psはダブルパルス対のパルス間隔がそれぞれ、0 ps, 100 psであり、ダブルパルスの1つのレーザーパルスの出力は等しく、75 μJです。一方、SPはS偏光のシングルパルスのLIBSスペクトルであり、レーザーの出力はダブルパルスの合計出力である150 μJです。SPと比較して、DPのLIBSスペクトルは顕著に大きくなっており、フェムト秒レーザーのパルスを分離し、任意のパルス間遅延を加えたダブルパルスを作成するだけで、比較的容易にLIBS信号を増強させることが可能である。

図5(c)にダブルパルス間隔によるLIBS信号の増強比を示します。信号増強比は単調に増加し、パルス間遅延50 psで増強比は3~5倍で一定となります。LIBS信号の波長で信号増強比が異なるのは、それぞれの信号のエネルギー順位に依存するためです。

## 信号増強効果フルーエンス依存性

図5(a)の試料の照射位置を前後させることでフルーエンスを変化させ、信号増強効果のフルーエンス依存性を測定しました。フルーエンスの大きな3.4 J/cm<sup>2</sup>では図5(c)のような立ち上がり早い従来の増強効果を示しますが、フルーエンスが小さい1.5 J/cm<sup>2</sup>では、10 ps程度まで一定で徐々に立ち上がる増強効果を示します。また、0.22~1.1 J/cm<sup>2</sup>では0 psから徐々に立ち上がり、照射フルーエンスによって増強効果が異なることがわかりました。

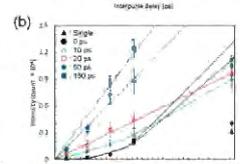
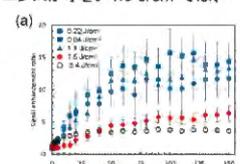


図6. (a)信号増強効果のフルーエンス依存性、(b)遅延時間でのフルーエンスと強度(カウント数)の関係

図5(b)は遅延時間でのフルーエンスと強度(カウント数)の関係を示します。Single, 0 psはフルーエンスに対して2次の増加傾向を示し、フルーエンスが大きな3.4 J/cm<sup>2</sup>は信号が飽和しています。10 psでは直線と2次の中間傾向、20 psでは直線傾向を示します。それ以上の遅延時間では直線の増加傾向を示し、3.4 J/cm<sup>2</sup>は信号の飽和が見られます。また、遅延間隔が長くなるにつれて、増加直線の傾きは小さくなっていきます。そのため、遅延時間が長くなるにつれて傾きはほぼ一定になり、信号増強効果は変化しない一定の値を取るようになります。Cuの電子-イオン緩和時間は10 ps程度であり(Povamitsyn et al., 2009)、この時間オーダーでLIBS信号のフルーエンス依存性の変化と、試料の飽和効果で、ダブルパルスLIBSの増強効果が決まるのではないかと考えられます。

## まとめと今後の課題

都市大気エアロゾルに含まれる鉄、亜鉛、鉛などの金属元素をリモートで計測するためにリモートLIBS手法の開発を開始しました。リモート計測では検出感度の低下が予想されるために、フェムト秒レーザーを用いたダブルパルスLIBSの偏光子を用いた新しい光学系を提案し、LIBS信号強度を増加させることに成功しました。また、信号増強効果に対するフルーエンス依存性も検討しました。今後は、遠隔でのフェムト秒ダブルパルスLIBS実験を実施したいと考えております。

### 参考文献

1. T. Somekawa, M. Otsuka, Y. Maeda, and M. Fujita; Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 058002, 2016.

本研究は千葉大学環境リモートセンシング研究センター共同利用研究(CJ17-14)によって遂行されました。ここに謝意を表します。