

# レーザ光照射により生成される 液体プラズマの破壊しきい値特性に関する研究

## Study on breakdown threshold of liquid plasma produced by laser light

浦川 隆之<sup>†</sup> , 津田 紀生<sup>††</sup> , 山田 諄<sup>††</sup>

Takayuki URAKAWA , Norio TUDA , Jun YAMADA

Abstract: Many works on plasma produced by laser light in a gas or at a surface of solid have been carried out. But, plasma produced by laser light in liquid have been almost studied. The breakdown threshold of liquid plasma produced by laser light is investigated. Pure water with NaCl is irradiated by XeCl Excimer laser with the wavelength of 308nm, or YAG laser with the wavelength of 1064nm or 532nm. The absorption coefficient and focal spot size are measured, which are needed in calculating exact light intensity at focal spot. The breakdown threshold is observed. At low NaCl concentration, the breakdown threshold sharply decreases with increasing NaCl concentration. While it gradually decreases at high NaCl concentration

### 1. はじめに

現在、工場等から排出される、ダイオキシン・環境ホルモン等の汚染物質が、『発ガン性、生殖毒性、遺伝毒性、免疫機構への影響等』人体に大きな影響を与えるということで大変注目されている。<sup>1)</sup>これらの汚染物質の除去には、熱処理による方法が主に用いられている。この方法では、熱の分布が不均一となり、低温部分では十分に汚染物質の分解が行われないという問題点がある。また、熱処理の際に、大気中に放出される二次的な汚染物質も問題となる。そこで、液体中の汚染物質の除去において、外部よりレーザ光を液体中へ集光照射し、焦点付近で生成される液体プラズマを用いる方法を提案する。液体プラズマは、電子温度数万度と非常に高温である。そのため、完全に汚染物質の破壊を行うことができ、汚染物質を無害な低分子に分解することが可能である。また、二次的な汚染物質の放出が無いので、環境面においても、非常に有用であると考えられる。さらに、液体プラズマは数ミリ程度の非常に小さいものであるが、液体を循環させることにより、広範囲における汚染物質の分解が可能であると考えられる。

以上のように、熱処理法に比べ、液体プラズマ法は多くの利点を持っている。しかし、液体プラズマ自身の研究は、ほとんど行われておらず、その物性に関して未知な部分が多い。そこで、汚染物質の代用として、不純物

である NaCl を用い、その水溶液中での液体プラズマの物性について研究を行った。この際、NaCl 以外の影響を無くすため、溶媒には超純水を用いた。

また、人体の細胞には水及び NaCl が含まれるので、人体の細胞の一部を再現できる。<sup>2)</sup>そのため、手術時のレーザメスや眼治療時のエキシマレーザの様な人体にレーザ光を照射し、治療を行う場合の人体への影響を解明する基礎データとしても有用であると考えられる。

本研究では、光源として波長 308nm のエキシマレーザと波長 1064nm と 532nm で発振可能な YAG レーザを用い、液体中へレーザ光を照射した場合のレーザ光の吸収係数特性の測定及び、レーザ光を集光した場合の焦点距離とスポット径の測定を行った。その測定結果を用いて、液体プラズマの破壊のしきい値特性について研究を行った。

### 2. 吸収係数特性

レーザ光を液体中へ集光照射する際、水分子及び NaCl 分子で、レーザ光の吸収及び散乱が起こる。従って、焦点付近で生成されるプラズマの特性を正確に把握するためには、焦点での正確な光強度の値が必要となる。本節では、正確な光強度の値を算出するために測定した、NaCl 水溶液中でのレーザ光の吸収係数特性について述べる。

<sup>†</sup> 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)

<sup>††</sup> 愛知工業大学 電子工学科 (豊田市)

#### 2・1 実験方法

図 1 に吸収係数特性を測定する際に用いた実験装置の

概略図を示す。光源には、波長 308nm、最大出力 500mJ、パルス幅 30ns、ビーム径縦 11mm×横 24mm の XeCl エキシマレーザ及び、波長 1064nm、最大出力 350mJ、パルス幅 15ns、ビーム径 4.5mm と波長 532nm、最大出力 180mJ、パルス幅 15ns、ビーム径 6.0mm の二種類の波長で発振可能な YAG レーザを用いた。

NaCl 水溶液を入れるための容器は、内寸高さ 75mm×幅 45mm×長さ 70mm のアクリル製容器で、石英ガラスを用いた縦 25mm×横 30mm×厚さ 2mm の窓が三つ取り付けられている。容器背面には放物面鏡が取り付けられるように設計してある。

光源より発振されたレーザーパルスは、石英ガラス製のスプリッター1でレーザー光の一部を取り出し、フォトダイオード1に取り込んだ。溶媒超純水で NaCl 濃度 0~24% で満たされている容器内を透過した後、スプリッター2でレーザー光の一部を取り出し、フォトダイオード2に取り込んだ。この時のフォトダイオード1、2の出力電圧  $V_i$ 、 $V_o$  の比から透過率を求め、式(1)を用いて、吸収係数  $\alpha$  を求めた。容器には窓として石英ガラスを用いており、その吸収も考えられるので、容器を石英ガラスに変え同様の方法で、石英ガラスの透過率も測定した。その透過率はそれぞれ、エキシマレーザでは 93%、YAG レーザでは、発振波長 1064nm の時 93%、発振波長 532nm の時 95%であった。

$$\text{吸収係数 } \alpha = -\frac{\ln\left(\frac{V_o}{V_i B}\right)}{l} \quad (1)$$

ここで、 $B$ は石英ガラス2枚分の透過率、 $l$ はレーザー光が液体中を伝搬した距離で、その距離は 0.067m である。

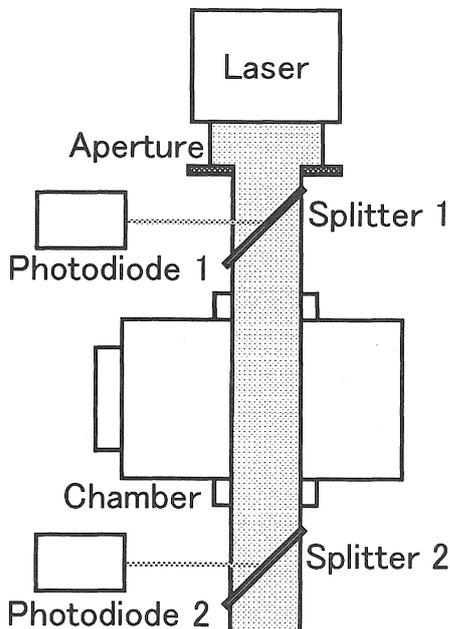


図1 吸収係数特性実験装置概略図

## 2・2 実験結果

図2にエキシマレーザを用いたとき、図3にYAGレーザを用いたときの吸収係数依存性グラフを示す。

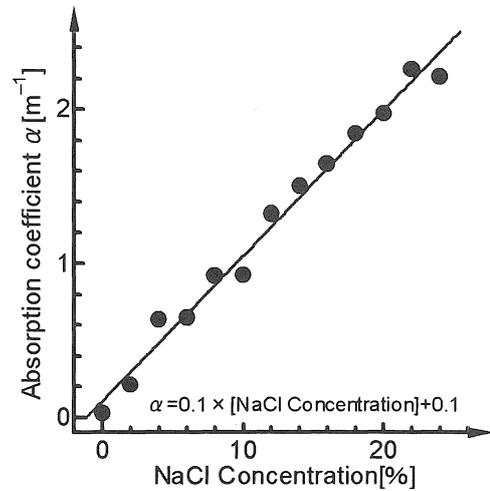


図2 エキシマレーザの吸収係数特性

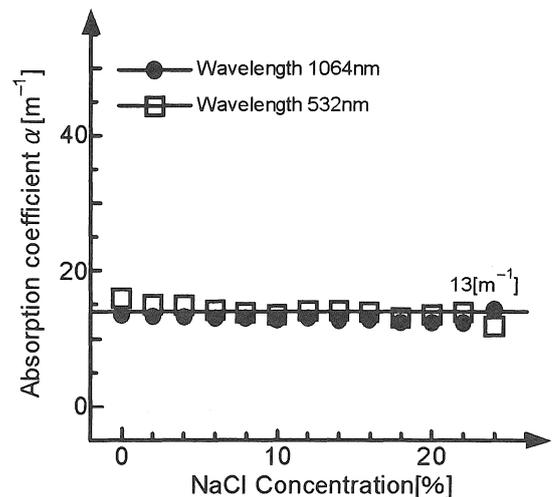


図3 YAGレーザの吸収係数特性

エキシマレーザでは、NaCl濃度による依存が大きく、吸収係数はNaCl濃度が高くなるにつれて、比例して大きくなるということが分かった。その関係は、

$$\alpha = 0.1 \times (\text{NaCl濃度}[\%]) + 0.1 \quad (2)$$

で近似されることが分かった。YAGレーザでは、NaCl濃度に依存せず、 $13m^{-1}$ でほぼ一定であるということが分かった。これは、YAGレーザのコヒーレントが良いため、水溶液中で多くのレーザー光の散乱が起こるためだと考えられる。

## 3. 焦点距離とスポット径

液体プラズマの特性を解明する際に焦点でのレーザー光の光強度の算出が必要となる。焦点での光強度の算出に

は、焦点距離及びスポット径を求める必要がある。本研究では、ナイフエッジ法を用いてエキシマレーザとYAGレーザそれぞれにおけるスポット径の測定を行った。

### 3・1 実験方法

図4にエキシマレーザ、図5にYAGレーザでの焦点距離及びスポット径を測定する際に用いた実験装置の概略図を示す。光源と容器は吸収係数特性実験の際に用いたものと同じものを用いた。

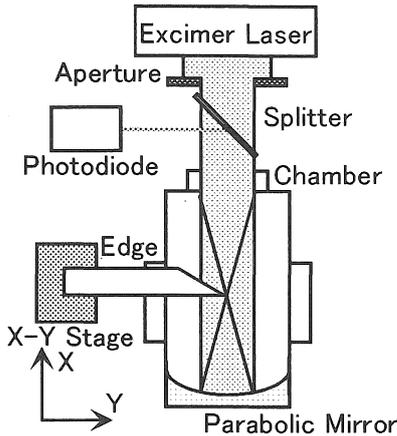


図4 エキシマレーザでの実験装置概略図

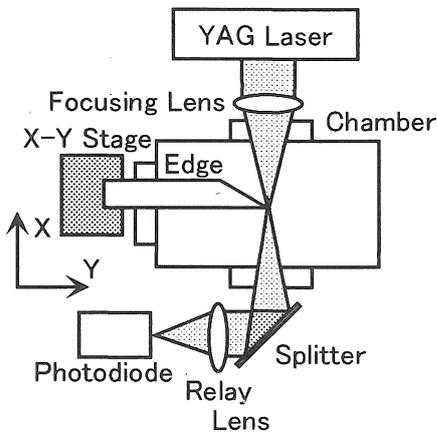


図5 YAGレーザでの実験装置概略図

最初に、エキシマレーザでの実験方法を述べる。エキシマレーザより発振されたレーザー光を超純水で満たされている容器中に容器側面と平行に照射した。レーザー光は、容器背面の放物面鏡で反射され、超純水中に集光される。その反射光を容器外部のスプリッターで一部フォトダイオードに取り込んだ。この際、放物面鏡の焦点近傍にナイフエッジを挿入し、複数のXの点においてY方向にナイフエッジを移動させ、フォトダイオードの出力電圧の変化を測定した。この測定結果の変化の傾きから各Xの点におけるビーム径を導いた。この際、半値幅をそのXの点でのビーム径とした。

最もビーム径が小さくなったところをスポット径とし、そのXの点を焦点距離とした。エキシマレーザでは、放物面鏡として、誘電体多層膜放物面鏡と金属蒸着膜放物

面鏡を用いたので、それぞれの焦点距離とスポット径を測定した。

次に、YAGレーザでの実験方法を述べる。YAGレーザより発振されたレーザー光は、容器外部の焦点距離60mmの平凸レンズを用いて、超純水で満たされている容器内に集光される。集光された後、再び拡がったレーザー光を容器外部のスプリッターで一部取り出した。取り出されたレーザー光は、焦点距離60mmのリレーレンズで集光されフォトダイオードに取り込まれる。この際、超純水中にナイフエッジを挿入し、エキシマレーザの場合と同様にして、波長1064nmと532nmでのビーム径を測定した。

YAGレーザでは、容器外部より集光しているため、空気、石英ガラス、超純水それぞれの境界面で屈折が起こり、液体中での実効焦点距離は、空気中の実効焦点距離とは異なる。従って、空気中でのスポット径も測定した。また、焦点距離が長いので、焦点付近でのXの点だけでは正確にスポット径及び焦点距離を求めることが困難であった。従って、エキシマレーザの場合よりも広いXの範囲で測定を行い、各点のビーム径の測定結果から焦点距離、スポット径を求めた。

### 3・2 実験結果

光源がエキシマレーザで、誘電体多層膜放物面鏡を用いた場合のスポット径測定の結果を図6に示す。このグラフは、フォトダイオード出力電圧の変化の傾きから求めたもので、ビーム径が最も小さくなった時のものである。スポット径は半値幅から求めた。

誘電体多層膜放物面鏡では、焦点距離40.0mmでスポット径100.0 $\mu$ m、金属蒸着膜放物面鏡では、焦点距離25.4mmでスポット径60.0 $\mu$ mとなった。金属蒸着膜放物面鏡で集光した方が誘電体多層膜放物面鏡で集光したのと比べスポット径が小さくなった原因として誘電体多層膜放物面鏡に比べ、金属蒸着膜放物面鏡で集光した方が、焦点距離が短いためだと考えられる。

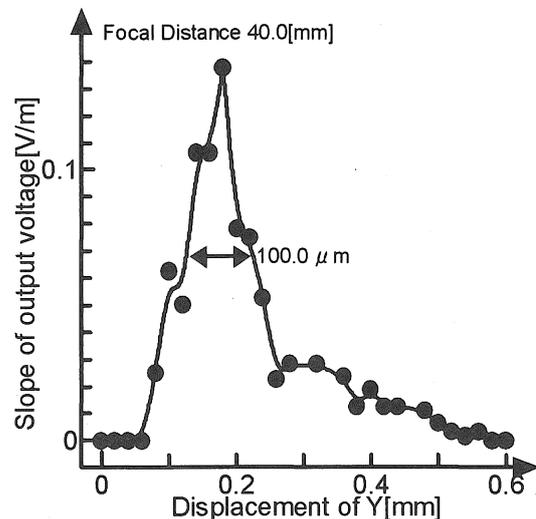


図6 誘電体多層膜放物面鏡でのスポット径

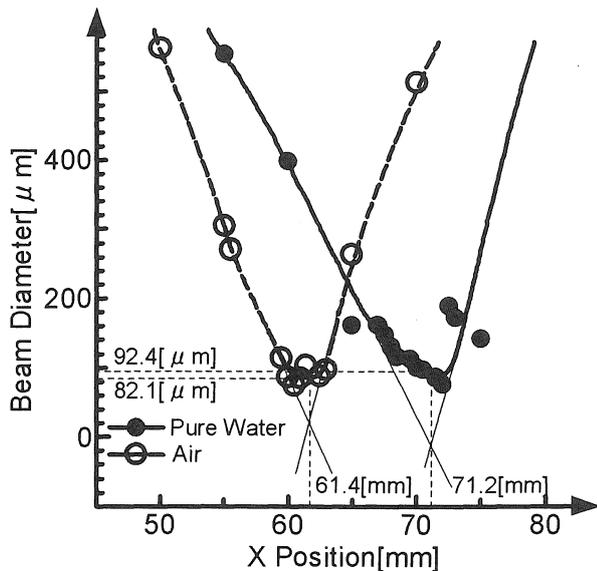


図 7 波長 1064nm でのスポット径

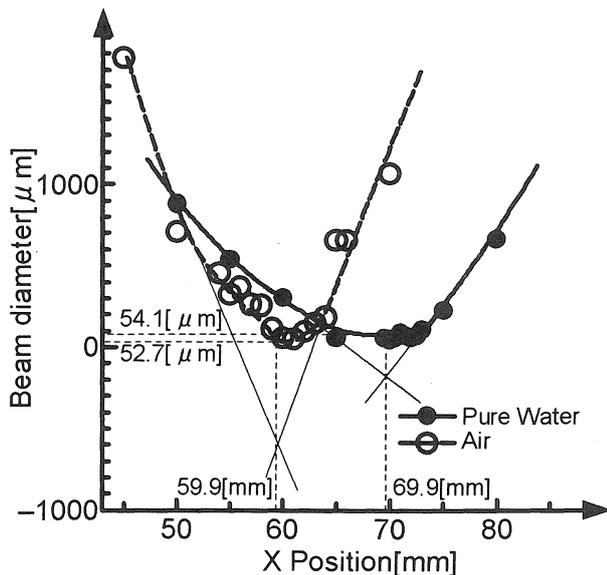


図 8 波長 532nm でのスポット径

光源が YAG レーザで波長 1064nm での測定結果を図 7 に、波長 532nm での測定結果を図 8 に示す。YAG レーザの場合は集光角が小さいため、焦点付近でビーム径ほぼ一定の距離が長く、焦点距離及びスポット径を求めるのが困難であった。従って、図に示すように二つの接線の交点の X 位置を焦点距離とし、その X 位置でのビーム径をスポット径とした。

波長 1064nm の場合、空気中では焦点距離 61.4mm でスポット径 82.1  $\mu\text{m}$ 、超純水中では焦点距離 71.2mm でスポット径 92.4  $\mu\text{m}$  となった。波長 532nm の場合、空気中では焦点距離 59.9mm でスポット径 52.7  $\mu\text{m}$ 、超純水中では焦点距離 69.9mm でスポット径 54.1  $\mu\text{m}$  となった。

波長 1064nm、532nm 共に、空気中と比べ超純水中の方が焦点距離は長くなり、スポット径は大きくなるのが分かった。これは、空気中と比べ、超純水中へ集光照

射した場合は、焦点までに空気と石英ガラスの境界面及び石英ガラスと超純水の境界面で屈折がおり、特に空気と石英ガラスの境界面での屈折の影響が大きいため、実効焦点距離が長くなり、集光角が小さくなるためだと考えられる。

次に、波長 1064nm に比べ、波長 532nm の方が空気中、超純水中共に焦点距離が短くなるということが分かった。空気中においては、集光レンズの屈折率が波長 532nm の方が波長 1064nm に比べ大きいということが考えられる。超純水中においては、波長 1064nm の方が、波長 532nm と比べてビーム径が小さいため、集光角が小さくなる事が原因であると考えられる。

#### 4. 破壊のしきい値特性

レーザ光の光強度の変化や NaCl 濃度の変化が、液体プラズマの生成率にどのような影響を与えるのかを検討するため、各 NaCl 濃度における生成率光強度依存性を検討し、各レーザ装置でのしきい値特性を求めた。そこから、NaCl 濃度の変化により液体プラズマの生成に必要な光強度がどのように変化するかを検討した。

##### 4.1 実験方法

図 9 に光源がエキシマレーザにおける破壊のしきい値特性を測定する際に用いた実験装置の概略図を示す。

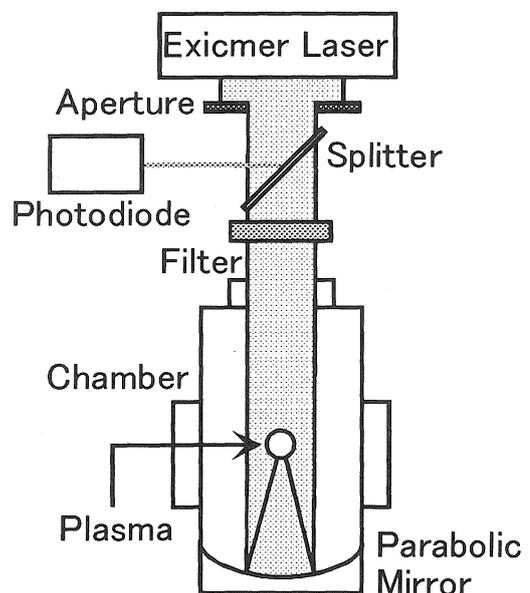


図 9 しきい値特性実験装置概略図

光源と容器は吸収係数特性実験の際に用いたものと同じものを用いた。

光源より発振されたレーザパルスは、一部スプリッターでフォトダイオードに取り込まれ、レーザパルスのモニターとして用いている。スプリッターを透過したレーザパルスは異なる透過率のフィルターを透過させた後、溶媒超純水で NaCl 濃度 0~24% の水溶液中にエキシマ

レーザーの場合は容器背面に沈めた金属蒸着膜放物面鏡と誘電体多層膜放物面鏡で、YAG レーザの場合は容器外部の焦点距離 60mm の平凸レンズを用いて、それぞれ集光照射し、焦点付近でプラズマを生成した。生成されたプラズマの光を目視により確認し、各濃度における生成率光強度依存性を求めた。焦点での光強度は水溶液中の吸収を考え、式(3)で計算される。計算結果に各光源における石英ガラスの透過率の補正を加えた。

$$I_f = \frac{W}{\pi r^2} \times e^{-\alpha l} \quad (3)$$

ここで、 $I_f$ は焦点での光強度、 $W$ はレーザーパワー、 $r$ は第3節で述べたスポット径である。 $\alpha$ は第2節で述べた吸収係数、 $l$ は液体中のレーザー光の伝搬距離である。

#### 4. 2 実験結果

##### 4. 2. 1 生成率光強度依存性

図 10 に光源がエキシマレーザで誘電体多層膜放物面鏡を用いた場合の各濃度における生成率光強度依存性のグラフを示す。生成率とは、レーザーパルスを 20 回照射したときに、何回プラズマができるかというプラズマの生成確率である。

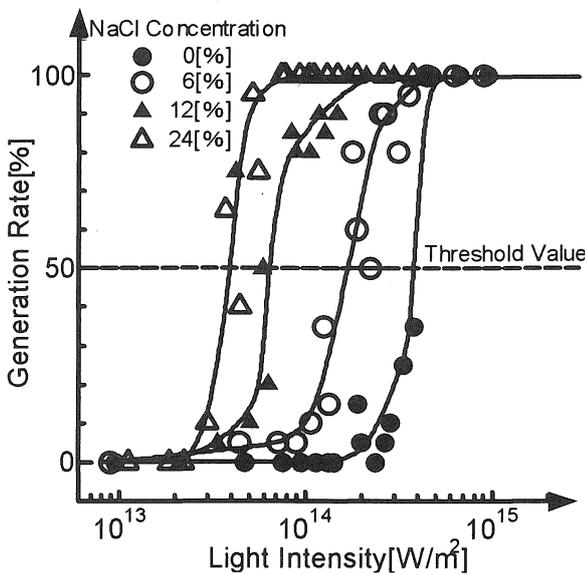


図 10 生成率光強度依存性

液体プラズマの生成率は光強度が低い間はプラズマが生成されず、ある光強度を超えると急激にプラズマ生成率は上昇し、100%に達することが分かった。また、NaCl 濃度が高くなるにつれて、それぞれの NaCl 濃度における曲線は光強度が低い方へ移動していることが分かった。誘電体多層膜放物面鏡を用いた場合や YAG レーザを用いた場合も同様の傾向が観測された。

生成率曲線がこのように変化する理由として、光強度

が低い間は、電離に十分なエネルギーが得られず、プラズマは生成されないが、ある光強度に達するとただれ的に電離がおり、急激に生成率が上昇するためだと考えられる。NaCl 濃度による変化の理由として、水素原子、酸素原子、塩素原子の電離電圧はそれぞれ 13.60eV、13.62eV、12.97eV に対してナトリウム原子の電離電圧は 5.14eV と低く<sup>3)</sup>、さらに、図 11 と図 12 に示されるように、Ramsauer-Townsend 効果<sup>4)</sup>により、衝突断面積は、水素分子よりアルカリ金属であるナトリウム原子の方が大きく、酸素原子、塩素原子の衝突断面積のオーダーは、水素分子と近いため、ナトリウム原子がプラズマの生成に大きく関与し、ナトリウム原子が増加すると電離確率が大きくなるためだと考えられる。

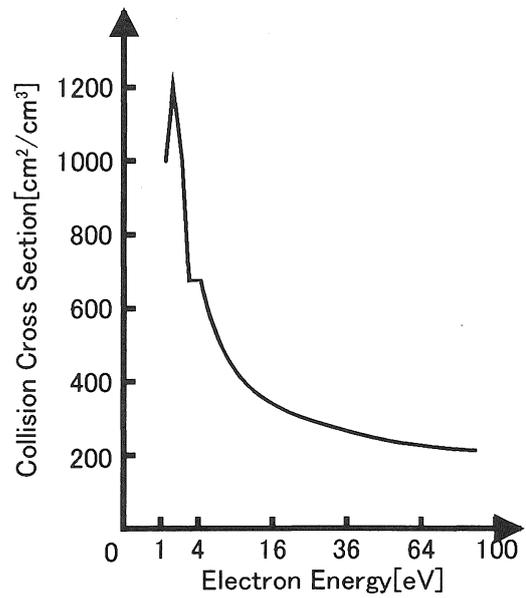


図 11 Na の衝突断面積

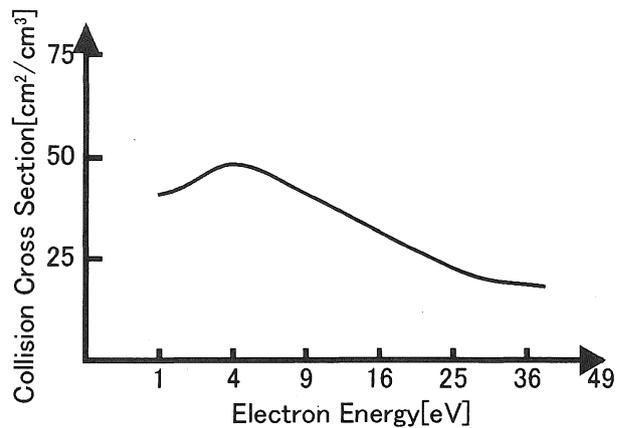


図 12 H₂ の衝突断面積

##### 4. 2. 2 しきい値特性

前節で述べた、生成率光強度依存性のグラフから生成率 50%となる光強度を各濃度において求め、それをしきい値とし、液体プラズマのしきい値特性を求めた。

光源がエキシマレーザでのしきい値特性を図 13、光源が YAG レーザでのしきい値特性を図 14 に示す。

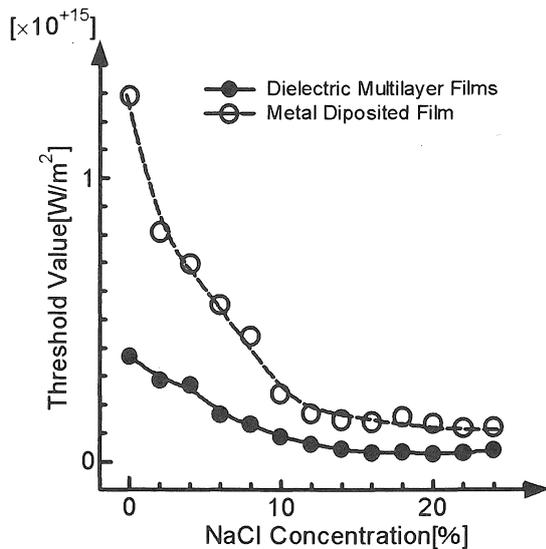


図 13 エキシマレーザでのしきい値特性

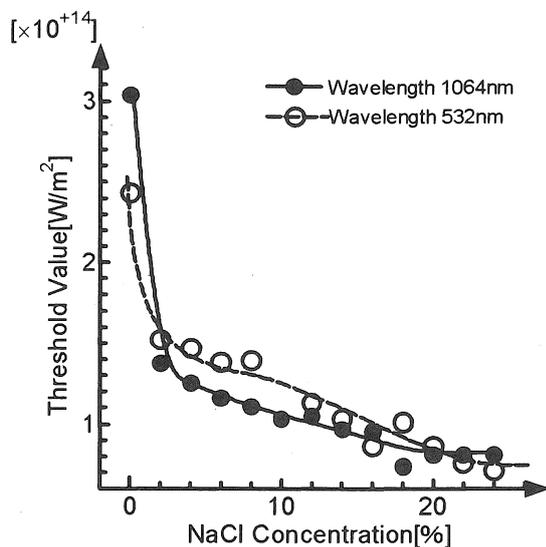


図 14 YAG レーザでのしきい値特性

光源がエキシマレーザ、YAG レーザのどちらを用いた場合においても、NaCl 濃度が高くなるにしたがって、しきい値は減少し、ある値からは一定値に近づいていることが分かった。この原因として、前者は NaCl 濃度の増加により、電離確率が増加しているためだと考えられる。後者は、NaCl 濃度が増加しすぎてしまい十分な電離エネルギーを得る以前に衝突が起こる確率の方が大きくなるためだと考えられる。また、NaCl 濃度をより高くしていくと、しきい値は上昇を始めると考えられる。次に、エキシマレーザ、YAG レーザそれぞれの場合において考える。

光源がエキシマレーザの場合、金属蒸着膜放物面鏡を用いた方が誘電体多層膜放物面鏡を用いた場合と比べ、しきい値は高くなった。この原因として、金属蒸着膜放物面鏡を用いた方が誘電体多層膜放物面鏡を用いた場合と比べ、スポット径が小さいため、プラズマ自体が水溶

液で冷やされてしまうためだと考えられる。従って、スポット径が大きい程、しきい値は低くなると考えられる。

光源が YAG レーザの場合、発振波長 1064nm のしきい値と発振波長 532nm のしきい値は、ほぼ一致した。従って、液体プラズマのしきい値特性は波長にあまり依存しないということが分かった。

## 5. まとめ

本研究では、液体中での汚染物質の分解に応用できると考えられる液体プラズマの物性の解明を目指した。

光源として波長 308nm のエキシマレーザと波長 1064nm と 532nm で発振可能な YAG レーザを用い、超純水を溶媒とした濃度 0~24% の NaCl 水溶液中にレーザ光を照射した場合のレーザ光の吸収係数特性の測定及び、レーザ光を集光した場合の焦点距離とスポット径の測定を行った。その測定結果を用いて、液体プラズマの破壊のしきい値特性について研究を行った。

吸収係数特性は、エキシマレーザでは、NaCl 濃度が高くなるにしたがって大きくなり、YAG レーザでは、散乱の影響が大きく、発振波長 1064nm と 532nm のどちらの場合においても、 $13\text{m}^{-1}$  でほぼ一定になった。

破壊のしきい値特性は、エキシマレーザ、YAG レーザ共に NaCl 濃度が高くなるにしたがって、しきい値は減少し、ある値からは一定値に近づいていることが分かった。これは、水素原子、酸素原子、塩素原子の電離電圧と比べて、ナトリウム原子の電離電圧が低く、アルカリ金属であるナトリウム原子の衝突断面積が他の原子より大きいため、ナトリウム原子がプラズマの生成に大きく関与し、ナトリウム原子が増加すると電離確率が大きくなるためだと考えられる。一定になる原因としては、NaCl 濃度が増加しすぎてしまい十分な電離エネルギーを得る以前に衝突が起こる確率の方が大きくなるためだと考えられる。エキシマレーザでの結果からスポット径に依存することが分かり、YAG レーザの結果から波長に依存しないということが分かった。

## 参考文献

- 1) 左巻健男、露本伊佐男、ダイオキシソ、pp.69-159、株式会社ナツメ社、東京、2000.
- 2) 新免輝男、細胞のしくみ、pp.29-31、株式会社ナツメ社、東京、2000.
- 3) 高村秀一、プラズマ理工学入門、p.29、森北出版株式会社、東京、1997.
- 4) 山本憲三、奥田孝美、改訂 電離気体、pp.30-31、株式会社コロナ社、東京、1957.

(受理 平成15年 3月19日)