

# レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)による 当量比計測に関する研究

日大生産工(院) ○内藤 匠

日大生産工 今村 宰 山崎 博司 高橋 栄一 大熊 康典 秋濱 一弘

## 1. 緒言

エンジンなどの燃焼排出物である粒子状物質(PM)と窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)は、燃焼温度と当量比に強く依存して生成されている<sup>1)</sup>。これらの低減には、燃焼状態の把握が必要不可欠であり、エンジン内部のような燃料と空気の混合が不均一で短時間での変動がある燃焼場での計測技術が求められる。そこで我々は、当量比計測手法として、非接触かつ高い時間分解能を有するレーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS Laser-Induced-Breakdown-Spectroscopy)に着目した<sup>2)</sup>。これは、測定対象にレーザー光を集光し、原子中の束縛電子に高いエネルギーが与えられると、励起状態を経て、電離状態に至る。電離により生成した自由電子が周囲の原子と衝突して、自由電子が増加することで、ブレイクダウン(絶縁破壊)を起こす。この際にプラズマが発生し、レーザーエネルギーが途絶えると、自由電子は元の軌道に遷移して、各原子・分子が固有波長の光を発する。このプラズマ発光を分光測定することで、燃料由来(水素原子)と酸化剤由来(酸素原子)の発光の強度比から、局所的な原子数比(当量比)を見積もる。

先行研究では、燃焼場中でのシングルショット計測の精度を検討し<sup>3)</sup>、標準偏差が約3~5%の高精度な当量比計測が可能であることを示した。加えて、LIBSの信号強度の温度依存性が極めて小さいことが明らかになった。

そこで本研究では、更なる精度向上のために、分光器のゲート幅(露光時間)を従来使用の1msから10 $\mu$ sに変更した。そして、測定タイミングを変更することで更なる精度向上の検討を行った。着目する原子発光とバックグラウンドとなる電子の制動放射などに由来するプラズマ発光に時間差があれば、原子発光に対してバックグラウンドが低減するタイミングが存在すると考えられる。そこで今回、測定タイミングの最適化を行い、スペクトル取得時に生じるバックグラウンドを低減する高いS/N比で

計測が可能な時間タイミングの存在を含め、検討した。

## 2. 実験方法および測定方法

Fig.1にLIBS実験の概略図を示す。Nd:YAGレーザー(第二高調波 523nm)をレンズで集光し、空気とプロパンを当量比3に再現したチャンバー内の中央でブレイクダウン(絶縁破壊)を起こしプラズマを発生させた(Fig.2参照)。この得られたプラズマ発光を光ファイバーで分光器に送り、LIBSスペクトルの観測を行った。今回実験にて使用したレーザーの入射エネルギーは50mJ/pulse, 100mJ/pulse, 200mJ/pulseで可変して行った。ディレイジェネレータ(Stanford Research Systems社製 Model DG645)を用いて、レーザー発振周波数を1Hzに設定し、分光器(Ocean FX, Ocean Optics社)の測定タイミングを同期し、分光器のゲート幅を設定値の最小値である10 $\mu$ sとした。積算回数は1回で実験を行い、それらを10回分平均化して一つのスペクトルを作成した。また、検出光路に532nmの散乱光減衰のためのノッチフィルターを挿入した。得られた生スペクトルをFig.3に示す。この生スペクトルにはプラズマの連続発光が原因であるバックグラウンドが含まれており、Fig.4にはH656nm付近(波長631.572nmから681.572nm)を示す。水素の発光強度(以後AH656nmとする)は前記の波長区間の積分値からバックグラウンド(以後BH656nmとする)分を差し引いた値を水素の発光強度として、計算を行った。酸素原子の強度計算では、波長771.075nmから786.359nmの範囲にて、水素原子同様に発光強度とバックグラウンド計算を行った。ここで定義した発光強度やバックグラウンドの表記に関しては、3章でも使用する。Fig.5にタイムチャートを示す。レーザー誘起プラズマの発光時間は $\mu$ sオーダーである。しかし、後述の今回用いる分光装置のゲート幅は最小でも10 $\mu$ sであり、一般定な方法ではス

Study on measurement method of equivalence ratio by  
Laser-Induced-Breakdown-Spectroscopy (LIBS)

Takumi NAITO, Osamu IMAMURA, Hiroshi YAMASAKI,  
Eiichi TAKAHASHI, Yasunori OHKUMA and Kazuhiro AKIHAMA

ペクトルの時間変化は測定できない。ゲートのオープンタイミングをプラズマ発光前から発光後に向けて変えていくゲートオープン法を用いた。この方法ではゲートオープン以降の発光スペクトルを観測できる。すなわちゲートの移動によって、ゲートオープン前までの発光成分を消去したスペクトルが取得できる。今回使用のゲートオープン法でのゲートトリガータイミングはレーザー発光前 $-15\mu\text{s}$ から行い、信号の出現を確認しながらレーザー発振タイミングに近づけ $+15\mu\text{s}$ まで行い、スペクトル全体を確認し、発光が消えるまで変化させた。解析はレーザー発振を $\Delta t=0$ とし、有効なプラズマ発光が観測された $\Delta t=1.6\mu\text{s}$ までとした。

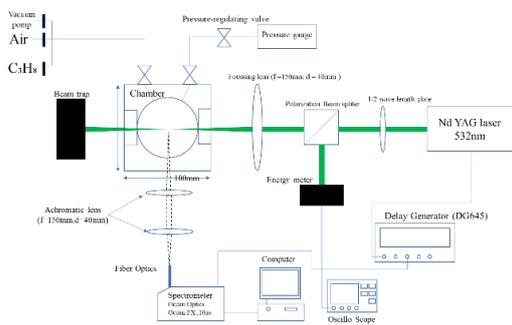


Fig.1 LIBS実験概略図



Fig.2 ブレイクダウンの様子

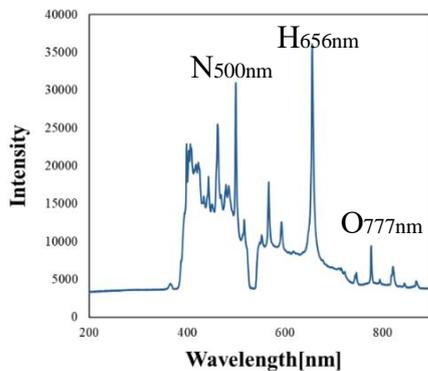


Fig.3 LIBS 生スペクトル

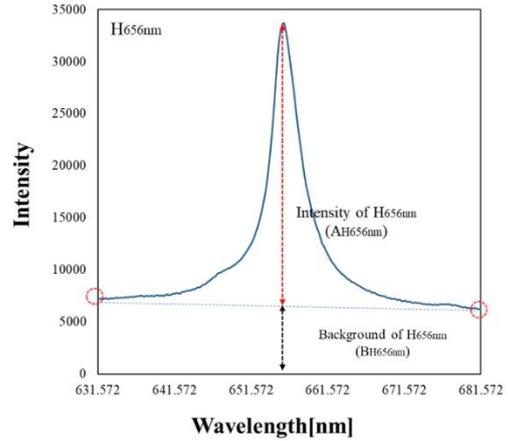


Fig.4 発光強度,バックグラウンド計算 (H656nm付近について)

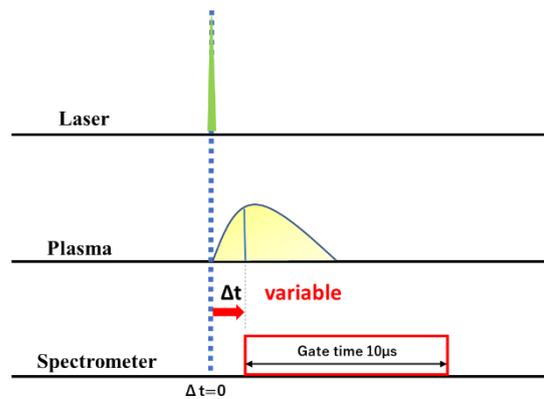


Fig.5タイムチャート

### 3. 実験結果及び考察

Fig.6にレーザー入射エネルギー $50\text{mJ/pulse}$ での分光器の測定タイミングを変えた際の波長 $650\text{nm}$ から $670\text{nm}$ における水素原子のスペクトル図を縦に $\Delta t=0\mu\text{s}$ から $0.4\mu\text{s}$ 刻みで $1.6\mu\text{s}$ まで時系列に示した。Fig.7には、使用エネルギー同様の波長 $774\text{nm}$ から $786\text{nm}$ における酸素原子のスペクトル図を時系列順に示した。 $(\Delta t)$ は上記の水素同様

Fig.8に、ゲートタイミング $\Delta t$ を変えた際のレーザーエネルギー $50\text{mJ}$ , $100\text{mJ}$ , $200\text{mJ}$ における水素発光強度 $(AH_{656nm})$ を示しており、 $\Delta t$ は $0\mu\text{s}$ から $0.2\mu\text{s}$ 刻みごとに $1.6\mu\text{s}$ まで変化した結果をプロットしている $(\Delta t)$ の範囲は以下の図全て同様。レーザーエネルギー増加に伴い発光強度は増加することが分かる。また酸素発光強度 $(AO_{777nm})$ にも同様の傾向が確認された。

Fig.9は、 $100\text{mJ}$ でのレーザーエネルギーに対する $\Delta t$ 可変における水素原子のバックグラ

ラウンド強度(BH656nm)と酸素原子のバックグラウンド強度(BO777nm)の時間推移を追ったものである。ここから、分光器のゲートタイミングを可変してもBO777nmはBH656nmに比べ、はるかに小さく、バックグラウンドは一定であった。

Fig.10には、水素原子での発光強度とバックグラウンド比(AH656nm/BH656nm)すなわちS/N比の時間推移について調べたものである。プラズマ発光時間の短い50mJを除き、100mJと200mJにおいては、 $\Delta t=0.4\mu\text{s}$ 付近まではAH656nm/BH656nmの値は上昇している。すなわちレーザーエネルギーをある程度増加させ、さらに分光器のゲート時間を最小の10 $\mu\text{s}$ に設定し、レーザー発光と分光器の測定タイミングを変えることでS/N比の向上の可能性が確認できた。酸素原子のスペクトルについても、同様の計算を行ったが、水素と同様な傾向が得られた。

Fig.11にレーザーエネルギー100mJ/pulseと200mJ/pulseでの $\Delta t$ と積算回数1回すなわちシングルショット計測におけるH656nmプラズマ発光/O777nmプラズマ発光の標準偏差を示す(試行回数10回)。ゲート幅1msの前報<sup>3)</sup>においては、シングルショット計測における標準偏差は3から5%ほどであったが、図では2%のばらつきも確認できる。したがって分光器のゲート幅を10 $\mu\text{s}$ と短くし、さらに測定タイミングを変えることでシングルショット計測の精度向上の可能性が実証された。図から傾向がレーザーエネルギーによって異なることも分かる。これはレーザーエネルギーによってプラズマ密度が異なることから、最適なタイミングは異なり、100mJでは0.6 $\mu\text{s}$ 付近、200mJでは1.0 $\mu\text{s}$ 付近が最適なタイミングになったと考えられる。一方、1.0 $\mu\text{s}$ 以降は、標準偏差は増加傾向を示している。Fig.10ではHの発光がバックグラウンドに対し大きくなる(S/N比が良くなる)タイミングは1.4 $\mu\text{s}$ 付近であった。一方、Fig.8の発光強度の時間変化では、1.4 $\mu\text{s}$ 以降では信号強度が小さい。ゆえに、S/Nの観点では有利なタイミングでも、信号の絶対強度の観点では不利になることが考えられる。この二つのトレードオフの関係により、最適タイミングが決定され、今回では、0.6 $\mu\text{s}$ から1.0 $\mu\text{s}$ が最適範囲であると考えられる。

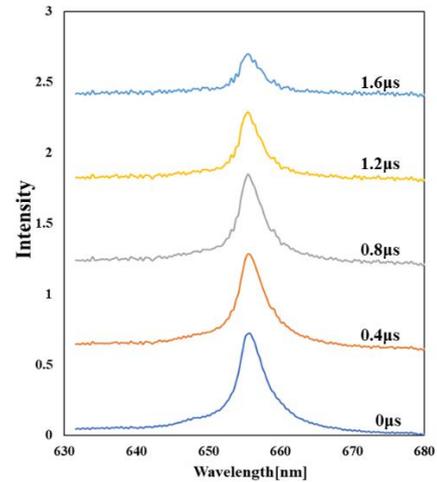


Fig.6 水素原子スペクトル時系列変化

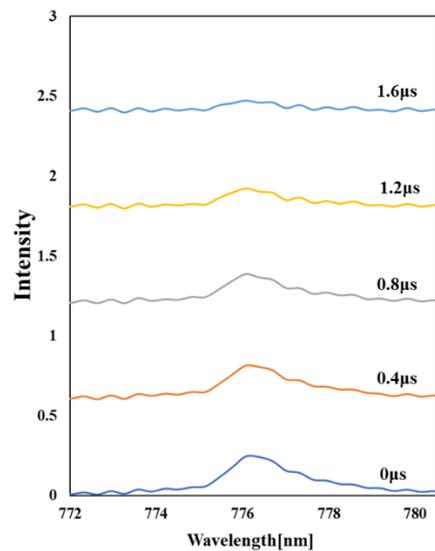


Fig.7 酸素原子スペクトル時系列変化

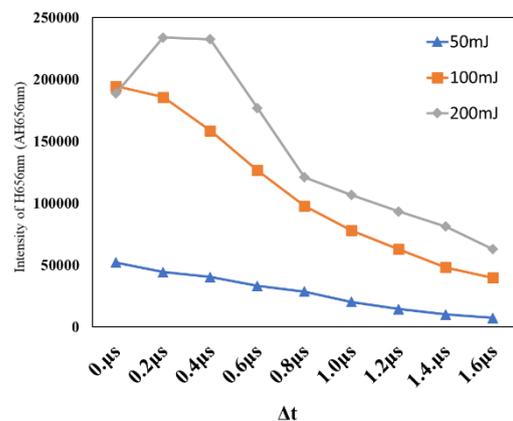


Fig.8 分光器測定タイミング可変における水素発光強度の推移

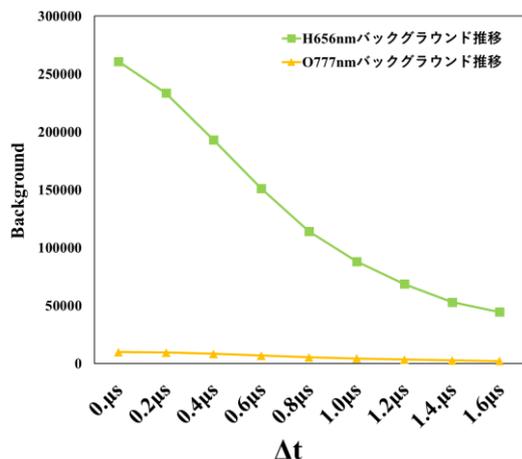


Fig.9 Δt可変における水素原子と酸素原子のバックグラウンド比較

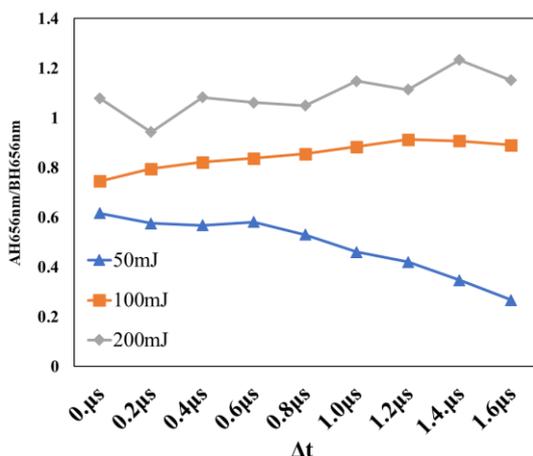


Fig.10 Δtと発光強度/バックグラウンドの推移 (水素原子スペクトル)

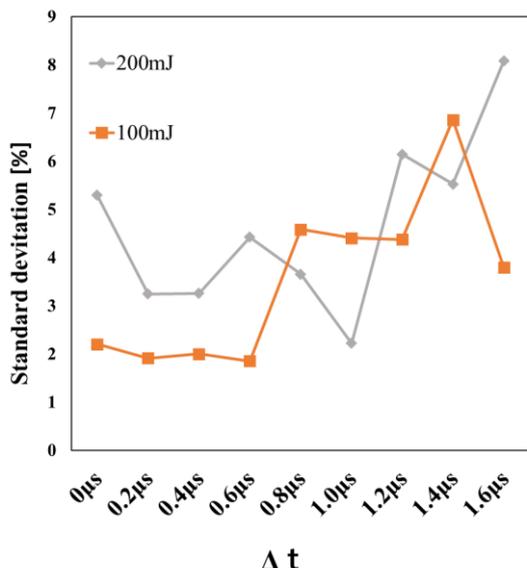


Fig. 11 ΔtとH656nm/O777nmプラズマ発光強度比におけるシングルショット計測でのばらつき

#### 4. 結言

本研究では、LIBSによる局所原子数比(当量比)計測を行い、分光器の測定タイミングを可変した際の調査を行った結果、以下の知見を得た。

- ・レーザーエネルギーの上昇に伴い、バックグラウンドを抑えつつ、高い発光強度での測定が可能なタイミングが存在する。

- ・分光器の測定タイミングによってはH656nm/O777nm発光強度比のシングルショットばらつきは、先行研究の3~5%に比べ、2%程度に抑えることができる。

以上のように、分光器の測定タイミング可変によるシングルショット計測の精度向上の可能性が示された。

#### 参考文献

- 1) Akihama, K. et al., SAE technical paper, 2001-01-0655 (2001).
- 2) 秋濱一弘, 高月基博, 岩田和也, 今村幸, 山崎博司, 福井健二, 冬頭孝之, 自動車技術会論文 Vol. 48, No. 6: 1185-1192 (2017).
- 3) 内藤 匠, 今村 幸, 大熊 康典, 山崎 博司, 秋濱 一弘, 第 58 回燃焼シンポジウム, A334 (2020)