

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14162

研究課題名（和文）光共振器内の吸収飽和現象を利用した革新的な同位体分析法の開発

研究課題名（英文）Development of a game-changing isotope analysis method using absorption saturation phenomena in an optical cavity

研究代表者

桑原 彬（Kawahara, Akira）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：50732418

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：光共振器内の吸収飽和で出現する同位体毎のラムディップ信号により、高感度・高波長分解能を兼ね備える同位体分析法を開発するため、光共振器から構成される高感度レーザー分光システムを開発した。本研究では、実験的及び理論的アプローチにより、吸収飽和の実現性を実証した。まず、実験より、2mWのレーザー光の光共振器への入射で原子電子遷移に吸収飽和が生じ、ピーク強度が数%低下することを確認した。また、キャビティリングダウン分光の数値計算モデルをより、数mWのレーザー光条件下においては、リングダウン信号の初期の飽和現象と緩和現象を確認できることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の同位体分析では、サンプルを装置に導入する前の人手による前処理作業が分析コストや被ばくリスクの増加をもたらしている。本研究では、人手を要せずにサンプル分析を実現するため、高温プラズマとレーザー分光を組み合わせ、特定条件下で出現する物理現象を駆使する新しい分析法について、原理実証を行った。本手法は、化学分離等の専門的知識や付帯設備を必要とせず、単一装置のみで分析を完結できる利点もあり、原子力工学分野以外への適用も期待できる。

研究成果の概要（英文）：A novel laser spectroscopic system consisting of an optical cavity has been developed to achieve high sensitivity and high wavelength resolution by causing absorption saturation. In this study, we demonstrated the feasibility of absorption saturation by experimental and theoretical approaches. First, we confirmed experimentally that the peak intensity of an absorption profile decreased by a few percent due to absorption saturation of an atomic-electronic transition at the incident beam intensity of 2 mW into the optical cavity. Next, two numerical models of cavity ring-down spectroscopy were proposed and their results suggest that the initial saturation and its relaxation process in a ring-down signal can be observed under a few mW of the incident laser beam intensity.

研究分野：原子力工学

キーワード：同位体分析 レーザー分光 キャビティリングダウン分光 光共振器 吸収飽和 プラズマ分光分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

原子力分野において、放射性核種の同位体組成は、原子炉や臨界実験装置等の監視・制御、核燃料物質、燃料デブリ、放射性廃棄物の安全な取り扱い、最終処分に向けた一般公衆に対する安全性の確保など、把握すべき非常に重要なパラメータである。従来の同位体分析では、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) が広く用いられるが、イオン源で発生する複合イオン等の同重体干渉を回避するために、含有元素に応じた複雑な化学分離スキームを開発し、質量干渉物を除去した“クリーンな試料”を装置内へ導入しなければならない。この化学分離を伴う前処理作業は、1 サンプル当たり数週間を要することもあるため、事故・災害時のように迅速性が求められる場合、又は使用済燃料や燃料デブリ等のサンプル分析で内部・外部被ばくのリスクを伴う場合に適用が困難であった。

そのため、近年では、前処理なしで同重体干渉を回避するため、元素毎の高い波長選択性を利用したレーザー分光法が注目されてきている。レーザー分光法は、主に質量数の違いにより生じる同位体間の波長の僅かな差である“同位体シフト”を検出できる十分な波長分解能(レーザー線幅： $<1$  MHz)を有している。しかしながら、固体サンプルを直接プラズマ化するためには、相応の高温環境が必要となるため、原子・分子の熱温度に起因したドップラー広がりが大きくなることで、各同位体スペクトルの線幅が広がり干渉することで同位体を識別できなくなる。例えば、レーザーブレークダウン分光 (LIBS) で広く利用されているレーザーアブレーションでは、ナノ秒パルスレーザー照射後、1 ms 程度で 10,000 K に達し、その時のドップラー広がりは数 GHz まで及ぶ。さらに、原子電子遷移の吸収を利用するレーザー吸収分光 (LAS) では、吸収現象に基づいてレーザー強度の相対変化を観測することから、検出感度が質量分析装置に比べて 3 桁以上低く、ダイナミックレンジが狭いという欠点もある。したがって、レーザー吸収分光法は、存在量の大きい放射性核種であって、同位体シフト量の比較的大きい元素に対してのみ有効であり、極めて限定的な手法となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、化学分離等の前処理を省略できる直接分析を前提としたレーザー分光分析において、1) 同位体スペクトルの識別 (高波長分解能化)、2) 検出感度 (ダイナミックレンジ) の高感度化、を同時に実現できるか、という学術的「問い」に対し、以下のアプローチで解決を試みた。

本研究の目的は、高反射ミラー 2 枚から構成される光共振器を用いて、レーザー光の吸収光路長を  $10^3$  m 以上まで伸ばすキャビティリングダウン分光 (CRDS) 及びキャビティーエンハンスド吸収分光 (CEAS) により高感度化を試みるとともに、光共振器の内部において、吸収飽和現象で吸収スペクトルに窪みとして生じるシャープなドップラーフリースペクトルを発現させる (I. Galli, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 107, 270802, 2011) ことで、高波長分解能化も同時に実現する、革新的なレーザー分光分析法を実験的・理論的アプローチにより開発することである。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高感度レーザー分光システムの開発

高反射ミラー (反射率： $>99.97\%$ ) 2 枚で構成される光共振器、原理実証用のグロー放電プラズマ装置を開発した (図 1)。レーザー波長を連続的に掃引しながら、音響光学素子により共振した瞬間にオシロスコープ (Yokogawa : DL850) からのトリガー信号 (CMOS 5V) を利用してレーザー光を瞬時に遮断し、共振が起こる離散的な波長毎にリングダウン信号を取得する。オシロスコープのヒストリ機能により、100 MS/s の高速信号を連続して記録することができる上、即時にアベレーシングして表示することも可能である。

光共振器内部では、横モードを  $TEM_{00}$  モードに一致させるため、光軸調整、ビームプロファイル、ビーム径を調整する必要がある。ビームプロファイルは、空間フィルタ又はシングルモードファイバーを利用する手法があるが、本研究においては、レーザー光伝送の観点からシングルモードファイバーを用いた。また、シングルモードファイバーからの射出光を非球面レンズによりコリメートするとともに、モードマッチングレンズを設置し、集光点及びビームウエストでのビーム径を調整した。

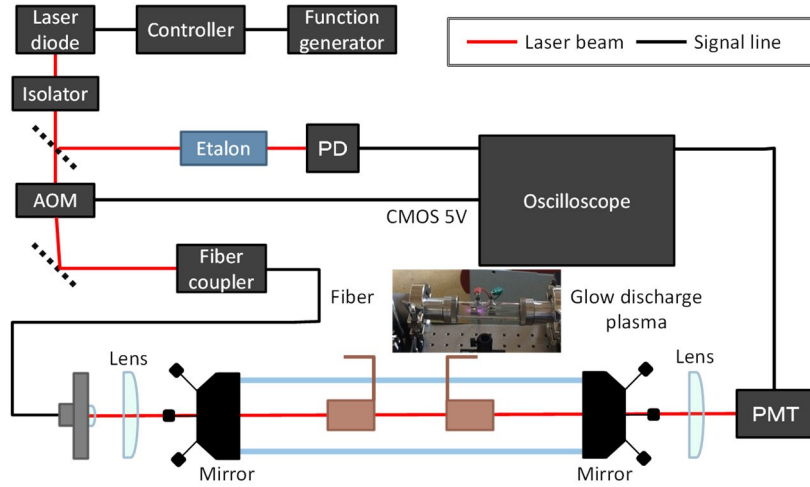


図1 高感度レーザー分光システムの概要図

## (2) 実験的アプローチ

初期検討として、アルゴングロー放電プラズマに CEAS を適用し、アルゴン原子の電子遷移  $\text{ArI } 826 \text{ nm } (^2\text{P}^{\circ}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}^{\circ}_{1/2})$  を利用して CEAS 信号の検出を試みた。次に、光共振器に入射するレーザー光強度を上げ、飽和現象の発現について検討した。また、波長掃引しながらリングダウン信号を観測し、ミラー反射率を計測した。

ストロンチウム同位体への適用の初期検討として、ミラー1枚のみの反射光を利用しストロンチウム原子の蛍光信号の観測を試みた。対向するレーザー光を同軸上にアライメントすることで、Lamb dip の発現条件を満たす。アルカリ土類金属の原子共鳴線は、紫外域から可視域に存在するため、ストロンチウム原子の共鳴線  $\text{SrI } 460 \text{ nm } (^1\text{S} \rightarrow ^2\text{P}^{\circ})$  を利用することで、希ガス検出よりも感度が高くなる。

## (3) 理論的アプローチ

分子に対する理論検討としては、Giusfredi らは第一原理計算 (G. Giusfredi, et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, 32, 2223, 2015) Lee, Yang らはレート方程式を用いたリングダウン信号の理論検討 (J. Y. Lee, et al., *Appl. Phys. B*, 79, 653, 2004) (L. Yang, et al., *Opt. Express*, 27, 1769, 2019) を報告している。本研究では、これら2つの手法を原子分光に応用するとともに、Giusfredi らの提案する理論式に対して、飽和パラメータ (レーザー光強度と飽和レーザー光強度の比) で表される Lamb dip プロファイル (W. Demtröder, *Laser Spectroscopy 2*, Springer, 2015) を組み込み、リングダウン信号を計算した。Giusfredi らの提案する理論式はレーザー光のプロファイル形状 (ガウス分布) を考慮し、断面積で吸収プロセスを積分することでより精密な計算を可能にしている。数値計算に使用した2準位系レート方程式及び Lamb dip プロファイルを組み込んだレーザー光強度に関する微分方程式 (変形後) を以下に示す。

$$\frac{d\rho}{dt} = -\tau_c^{-1}\rho - h\nu B_0 n\rho \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2B_0 \rho n + R(N - n) \quad (2)$$

$$\dot{P} = -\gamma_c P - c \frac{P\alpha_{\Delta\nu}}{S_p} \int_0^{S_p} \frac{\gamma/2}{[\Delta\nu^2 + (\gamma/2)^2(1+x)]^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \left\{ \frac{2\Delta\nu}{[\Delta\nu^2 + (\gamma/2)^2]^{\frac{1}{2}} + [\Delta\nu^2 + (\gamma/2)^2(1+x)]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}}} dx \quad (3)$$

## 4. 研究成果

### (1) 実験的アプローチ

同波長で64回積算した代表的なリングダウン信号、共振長をパラメータとした時定数の解析結果を図1に示す。積算することでレーザー光強度の揺らぎを低減した。図中の理論的にフィッティングすることで、時定数  $\tau_{\text{RD}}$  は  $9.17 \times 10^{-6} \text{ s}$  であることが示された。この時の高反射ミラーの反射率は99.98%であり、およそそのメーカー試験データと一致することを確認した。また、この時、光路長は5000倍に増幅されることを意味する。

アルゴン原子の電子遷移 ArI 826 nm ( $^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^2P_{1/2}^0$ ) における CEAS による吸収プロファイルを図 3 に示す。飽和効果を確認するため、レーザー光強度をパラメータとして吸収プロファイルを取得した。300  $\mu$ W から 2.5 mW までレーザー光強度を増加させた場合、吸収飽和によりピーク値が 5% 減少することが確認された。この時、飽和のない場合と比べ半値幅は約 2 倍広がっていると考えられる。

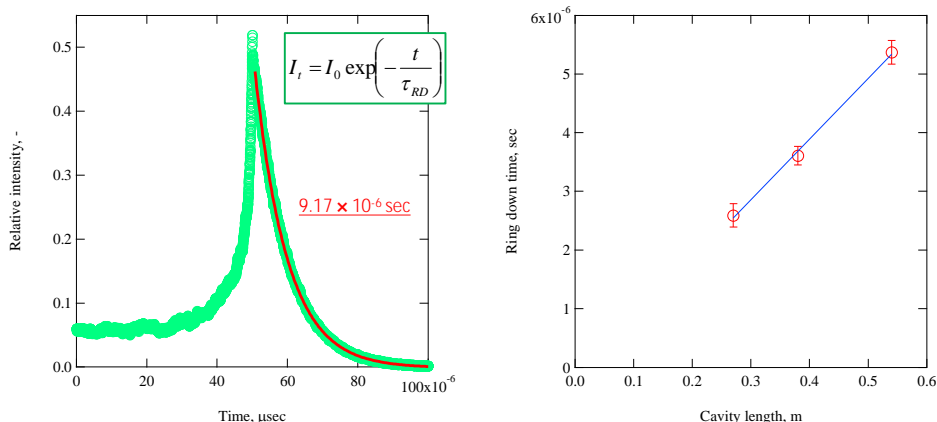


図 2 リングダウン信号 (左) と時定数と共振長の関係 (右)

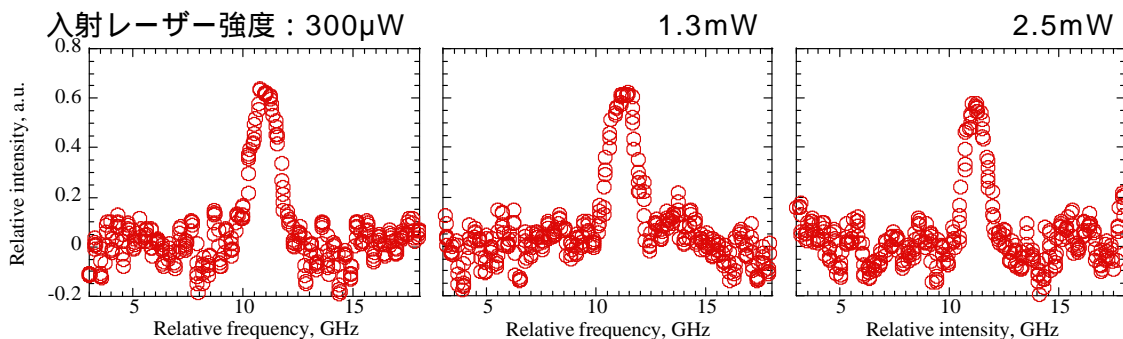


図 3 レーザー光強度と吸収プロファイルの関係

反射光を利用して観測したストロンチウム原子の蛍光信号を図 4 に示す。フィッティングで使用了 Lamb dip の理論式 (K. Ogiwara, et al., *J. J. Appl. Phys.*, 50, 036101, 2011) を以下に示す。

$$I(\nu) = A \exp \left[ - \left( \frac{\nu - \Delta\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right] \times \left[ 1 - \frac{S}{2} \left( 1 + \frac{(1+S)(\gamma/2)^2}{(\nu - \Delta\nu - \nu_0)^2 + (1+S)(\gamma/2)^2} \right) \right] \quad (4)$$

実験結果と理論式は良く一致しており、その時の飽和パラメータ  $S$  は 0.18 であった。本実験では、 $^{88}\text{Sr}$  の Lamb dip 信号しか観測されておらず、 $^{86}\text{Sr}$  と  $^{87}\text{Sr}$  の観測のためには、自発光や散乱光によるバックグラウンドノイズ低減だけでなく、凹面鏡による光共振器と同様にビームウエストを形成する必要がある。しかしながら、蛍光法はシングルパスの吸収分光よりも感度が良く、さらには反射光による蛍光強度が単一ビームの蛍光信号よりも増幅されることから光共振器中の蛍光スペクトルの観測も有効であると考えられる。

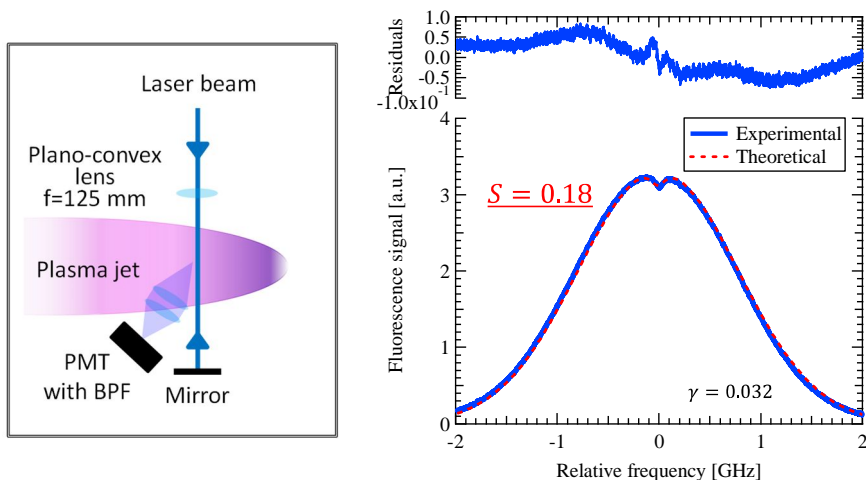


図 4 Lamb dip レーザー誘起蛍光法の光学システム (左) と Sr 蛍光スペクトル (右)

## (2) 理論的アプローチ

CRDS を Sr I 460 nm ( $^1S \rightarrow ^2P^0$ ) に適用した場合のレート方程式及びビームプロファイル積分による中心波長のリングダウン信号を図5に示す。ここで、 $\rho$ は光共振器内の光子エネルギー密度を示す。 $\rho(0)=10^{-4} \text{ J/m}^3$  ( $P=10^{-4} \text{ W}$  オーダー) よりも大きくなると飽和なしの状態からリングダウン信号が乖離することが確認され、このときの飽和パラメータ  $S$  は約 0.025 である。また、寿命の短い共鳴線に飽和が生じた際はリングダウン信号の観測時間内において、飽和状態が緩和する特徴も確認された。これらの特徴については、レート方程式の各項の時間変化から考察することができる。初期の光子エネルギー密度が大きくなると、飽和状態が継続し、光共振器からのリークに依存して光子エネルギー密度が減少していくが、一方で光子エネルギー密度が小さくなると、光吸収による光子エネルギー密度が支配的になる。したがって、飽和が生じた場合のリングダウン信号をフィッティング式に簡略化する際、初期飽和状態  $S(0)$  の緩和として捉えることができるため、その際に飽和パラメータに依存する光吸収の減衰定数  $\gamma$  は、リングダウン時間内で変化(増加)するものとして取り扱う必要がある。

次に、ビームプロファイル積分形から計算されたリングダウン信号では、吸収飽和のない状態への緩和が観測されなかった。この原因として、レート方程式で均一広がりを取り扱っていることが原因と考えられ、不均一広がりを考慮したモデルでの比較検討が必要だと考えられる。

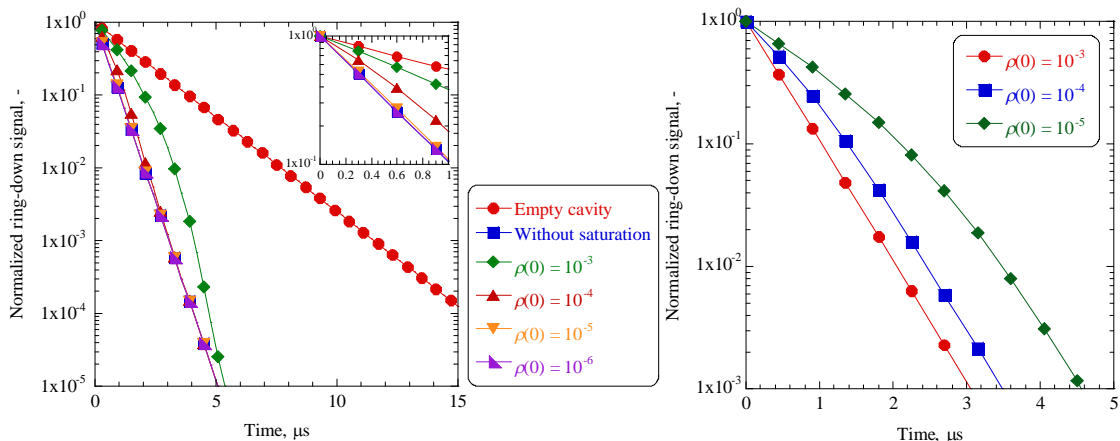


図5 レート方程式(左)及びビームプロファイル積分(右)を考慮した飽和CRDS信号

図5(左)で示したリングダウン信号から算出した飽和CRDSによるリングダウン信号の相対強度を図6に示す。ここで、相対強度は検出限界を示しており、レーザー光強度の揺らぎ(ノイズ)を考慮することで、実用的な光子エネルギー密度を議論する。図6より、レーザー光強度に5%のノイズを想定した場合、 $\rho(0)=10^{-5}$  より大きくすることで、飽和状態を識別することが可能となるが、光子エネルギー密度を大きくすると飽和広がりによりラムディップ深さが小さくなることを考慮すると、信号ノイズ比は $\rho(0)=2 \times 10^{-4}$  付近で最大となることが予想される。

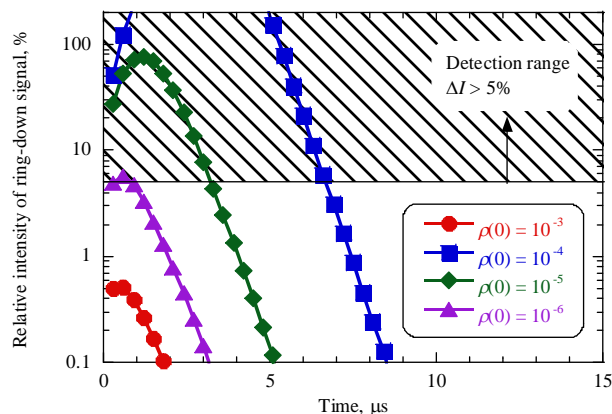


図6 飽和CRDSの検出感度

本研究により、同位体分析を目標した高感度レーザー吸収分光システムを構築するとともに実験・理論的な両アプローチにより実現性を確認することができた。今後、外部共振器半導体レーザー、ミラーマウントの空間掃引を適用することで実用化に向けたより精度の高くリジッドなシステムを構築できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Akira Kuwahara, Yasuaki Aiba, Shinya Yamasaki, Takuya Nankawa, Makoto Matsui	4. 巻 33
2. 論文標題 High spectral resolution of diode laser absorption spectroscopy for isotope analysis using a supersonic plasma jet	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1150 ~ 1153
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8JA00120K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Kuwahara, Yasuaki Aiba, Takuya Nankawa, Makoto Matsui	4. 巻 42
2. 論文標題 Temperature difference between gas species in absorption measurements using diode laser absorption spectroscopy and its effect on temperature reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atomic Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 134 ~ 140
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.46770/AS.2021.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Akira Kuwahara
2. 発表標題 New Approach for Isotope Analysis Using Supersonic Plasma Jet Combined with Laser Absorption Spectroscopy
3. 学会等名 7th Annual Conference of AnalytiX-2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑原彬
2. 発表標題 超音速プラズマ風洞を利用した革新的な元素・同位体分析技術
3. 学会等名 未来2020（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川禎一郎、桑原彬、澤田佳代、榎田洋一
2. 発表標題 アークジェットによる運動方向を制御したアルゴンプラズマを対象としたレーザー誘起蛍光分光システムの開発
3. 学会等名 日本原子力学会中部支部第52回研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原彬、早川禎一郎、澤田佳代、榎田洋一
2. 発表標題 同位体分析を目的とした超音速プラズマ中のストロンチウム蛍光スペクトル測定
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

榎田・澤田研究室 <a href="https://erre.energy.nagoya-u.ac.jp/about/">https://erre.energy.nagoya-u.ac.jp/about/</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------