

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15205

研究課題名（和文）中赤外光コムと高反射率共振器による多核種・多分子種の革新的同時分析法の開発

研究課題名（英文）Development of multi isotopologues analysis by mid-infrared frequency comb assisted cavity enhanced laser spectroscopy

研究代表者

寺林 稜平（Terabayashi, Ryohei）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：10870272

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、長半減期放射性核種や様々な同位体を含む分子種を、煩雑な前処理や化学分離をすることなく同時に分析可能な手法として、中赤外光周波数コムと高反射率光共振器を利用した高感度レーザー吸収分光法を開発を行った。具体的には中赤外半導体レーザーの狭線幅化法と、中赤外光周波数コムを用いたレーザー周波数モニタリング・安定化機構を開発し、これらを組み合わせて複数の気体状分子種の吸収スペクトル取得を実証した。これにより、複数分子種の中赤外域高強度光吸収を高精度に同時取得する技術の基盤を確立することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

長半減期放射性核種は、世代を超えた長期間に及ぶ影響が懸念され、多様な分子・化学形態で環境中を循環する。一方、このような核種を分析するためには、従来、核種や化学形に応じてそれぞれを化学的に分離してそれぞれ分析する必要があった。これに対し、本研究で開発を進めた手法は、様々な分子種由来の光吸収を同時取得でき、多様な分子種の同時分析を実現できる可能性がある。今後、さらなる研究開発が進めば、原子力分野における核種分析、核種モニタリングの効率化・高速化につながるとともに、これまでになかった同位体分析法として、様々な研究・産業領域への適用が期待でき、新たな知見創出の一助となることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, a highly sensitive laser absorption spectroscopy was developed in order to simultaneously analyze molecular species including long half-life radionuclides and various isotopes without complicated pretreatment and chemical separation, utilizing a mid-infrared optical frequency comb and a highly reflective optical resonator. Particularly, a linewidth reduction technique of a mid-infrared semiconductor laser was developed as well as a system of laser frequency monitoring and stabilization using the mid-infrared optical frequency comb. Finally, a successful demonstration of the acquisition of absorption spectra of multiple gas molecules was performed by combining these methods. This has enabled us to establish the basis for a technology to simultaneously acquire high-intensity mid-infrared absorption spectra of multiple molecular species including low-abundance long half-life radionuclides.

研究分野：原子力工学

キーワード：レーザー分光 同位体分析 放射性核種分析 光周波数コム 光共振器

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

原子力発電所や核施設の運用や廃止措置において、長半減期放射性核種は、世代を超えた長期間にわたる影響が懸念され、その分析ニーズは年々高まっている。このような放射性核種は、種々の過程・化学反応を経て、多様な分子種となって環境中に存在することとなる。例えば、放射性炭素  $^{14}\text{C}$  は半減期約 5700 年の  $\beta$  崩壊核種であり、元素状炭素や二酸化炭素などの無機炭素と、メタンなど有機炭素として、様々な形で環境中を循環する。これに対し従来、放射性核種の分子種ごとの分析を行う場合には、化学的な処理によって対象を濃縮・分離し、それぞれについて定量を行う。この際、長半減期核種の場合など放射線計測では感度が十分ではない場合には、質量分析に基づく手法が用いられている。しかし、上述した分離・濃縮に加えて、同重体干渉を抑制するための煩雑な化学的前処理が不可欠であり、そのスキームが十分確立していないと、測定が難しい。故に、環境中の動態評価など、多量かつ多様な試料中の様々な対象を分析する必要がある場合には、大きな課題がある。

このような背景から、本研究では、長半減期放射性核種や様々な同位体を含む分子種を煩雑な前処理や化学分離をすることなく同時に分析可能な手法として、近年発展が著しい中赤外光周波数コムと高感度レーザー吸収分光法に着目した。

### 2. 研究の目的

本研究では、中赤外光周波数コムと高反射率光共振器を組み合わせた高感度吸収分光法（キャビティリングダウン分光法：CRDS 法）に基づく複数分子種分析法の開発を目的とした。このために、中赤外半導体レーザーの狭線幅化と、中赤外光周波数コムを用いたレーザー周波数モニタリング・安定化機構を開発し、これらを組み合わせた CRDS 実験装置により複数の気体状分子種由来の吸収スペクトル取得実験を行った。

### 3. 研究の方法

本研究の延長には、中赤外光周波数コムを直接分光用の光源（プローブ光源）として用いた超広帯域 CRDS 法の実現があるが、本研究ではそのための技術基盤を確立することを目指し、まずは中赤外半導体レーザーをプローブ光源とした CRDS 分析装置をベースに、光周波数コムを高安定周波数参照として利用した手法の開発に取り組んだ。なお、CRDS では、高反射率光共振器から光が透過光として漏れ出てくるタイミングで光スイッチによりレーザー光を高速遮断し、光共振器に蓄積された光の減衰を計測することで光吸収物質の同定・定量を行う。光吸収物質がある場合には、吸収がない場合と比較して単位時間当たりの損失が大きくなるため、より早い時間で光が減衰する。

#### (1) 中赤外半導体レーザーの狭線幅化開発

本手法実現のためには、より高安定、かつ高強度なビート信号（詳細は(2)を参照）を取得する必要があり、このためにはプローブ光源として利用する中赤外半導体レーザーの狭線幅化が不可欠であった。そこで、本研究では新たに V 字型光共振器を利用した光フィードバック法によるレーザー安定化手法の開発を行った。図 1 にその体系を示す。高反射率ミラー 3 枚で構成された V 字型光共振器に中赤外半導体レーザー（量子カスケードレーザー：QCL）光の一部を入射させた。この時、V 字型光共振器により共鳴し周波数フィルタリングされた光子のみが QCL 素子に戻り、また QCL の発振に寄与することで光フィードバック現象が発生し、QCL の発振周波数が狭線幅化される。

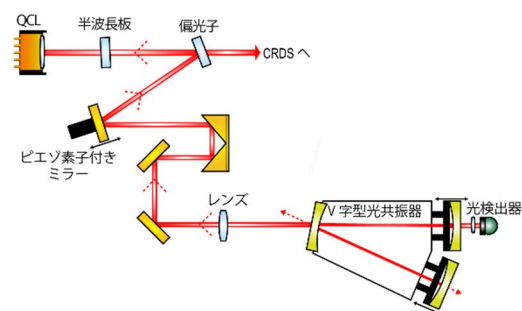


図1 光フィードバック狭線幅化体系

#### (2) 中赤外光周波数コムを用いたレーザー周波数モニタリング・安定化機構

QCL と中赤外光周波数コムモードのうち（ビート）信号を取得しその周波数を観測することで QCL の発振周波数を測定する手法（光ヘテロダイン干渉法）を用いて、QCL 発振周波数を光コムとの精度でモニタリング・制御する機構を構築した。RF スペクトルアナライザでビート信号の周波数を解析し、その周波数をリアルタイムでモニタリングした。ビート信号周波数が一定になるように QCL にフィードバックをかけることで QCL 発振周波数の安定化を可能とした。なお使用した中赤外光周波数コムは名古屋大学西澤典彦教授の研究室にて開発されたものである。本研究遂行にあたり、同教授には中赤外光周波数コムが発振・利用等についてご協力をいただいた。

#### (3) CRDS による複数分子種吸収スペクトル取得実証

(1)と(2)を組み合わせた CRDS 装置の体系を図 2 に示す。本研究における実証実験として、CRDS ガスセル内に存在する複数の気体状分子種(二酸化炭素・亜酸化窒素・水分子を含む)由来の吸収スペクトルを取得する実験を行った。この時、(1)で開発した狭線幅化された QCL を用い、中赤外光周波数コムを用いてその周波数を安定化・掃引した。

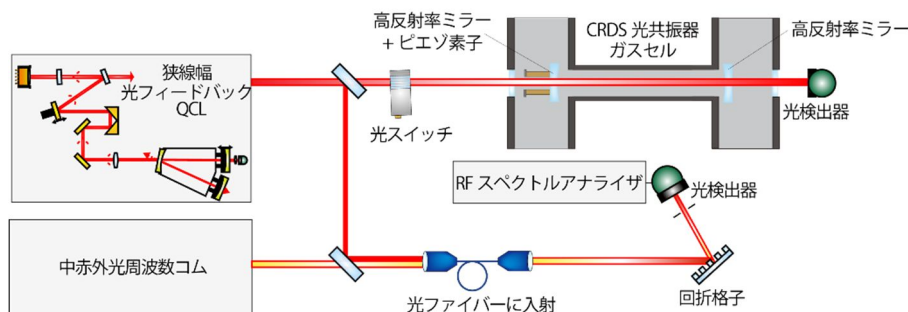


図 2 CRDS 装置全体の体系

#### 4. 研究成果

##### (1) 中赤外半導体レーザーの狭線幅化開発

V 字型光共振器による光フィードバックあり/なしの場合の QCL 発振線幅の評価結果を図 3 に示す。100  $\mu$ s の時間スケール(図中横軸フーリエ周波数で  $10^4$  Hz)における光フィードバックがない場合の線幅は約 1 MHz であるのに対し、光フィードバックがある場合には 44 kHz となり、本手法が QCL の狭線幅化に有用であることを明らかとした。狭線幅 QCL を用いて取得された CRDS 透過光減衰信号は狭線幅化により信号強度が増大し、そのばらつきも大きく抑えられた。実際、光フィードバックがある場合とない場合で取得されたバックグラウンドノイズレベルは約一桁程度向上し、QCL の狭線幅化が CRDS 装置の感度向上に大きく寄与することが明らかとなった(図 4)。V 字型光共振器光フィードバックの詳細・シミュレーションとの比較・周波数掃引法などは、本研究の成果の一つとして学術雑誌(R. Terabayashi, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **132**, 083102 (2022).)にて報告されている。

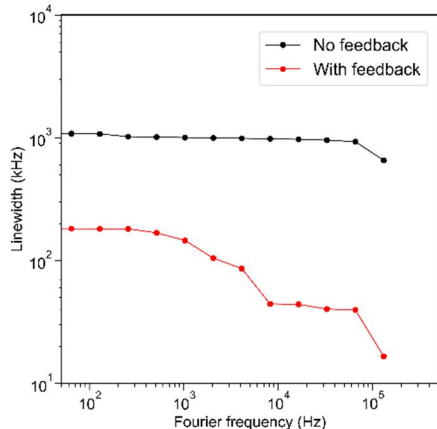


図 3 線幅の評価結果

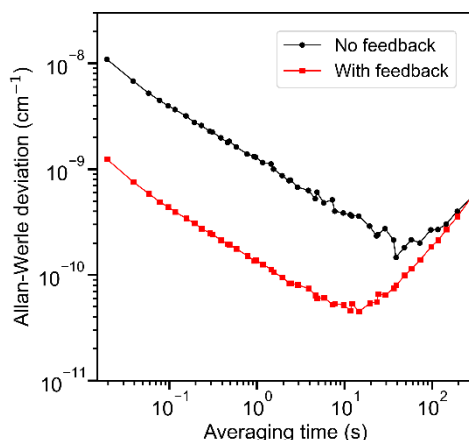


図 4 ノイズ解析結果  
(アランプロット)

##### (2) 中赤外光周波数コムを用いたレーザー周波数モニタリング・安定化機構

取得されたビート信号の RF スペクトルの一例を図 5 に示す。(1)で開発した光フィードバックの有無でビート信号にどのような変化があるかを評価した結果、光フィードバックがある場合には、より高強度かつ狭線幅のビート信号を安定的に取得できるようになったことが分かった。これは、QCL 発振周波数が狭線幅化されたことによる効果である。

##### (3) CRDS による複数分子種吸収スペクトル取得実証

図 2 に示す実験体系で、複数の気体状分子種(二酸化炭素・亜酸化窒素・水分子を含む)由来の吸収スペク

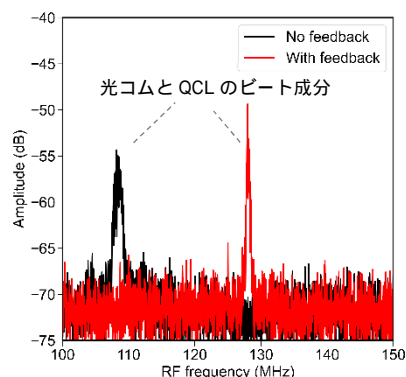


図 5 ビートスペクトルの一例

トルを取得する実験を行った。結果を図6に示す。なお図は、広周波数範囲のスペクトルを取得するため、試料気体は変えずに QCL の中心周波数を変化させ、それぞれ違う周波数領域を測定した複数回の測定を一つのグラフとしてつなぎ合わせたものである。これより、二酸化炭素・亜酸化窒素・水分子由来の明瞭な吸収スペクトルを取得することができ、本手法により様々な分子種を同時に分析できる可能性を示すことができた。各分子の同位体置換体吸収測定などさらなる実証実験としてそれぞれの分子の高純度ガスやそれらの混合ガスを用いた実験を検討していたが、CRDS 装置や中赤外光周波数コムメンテナンス等のため、実施には至らなかった。これらについては研究を継続する予定である。

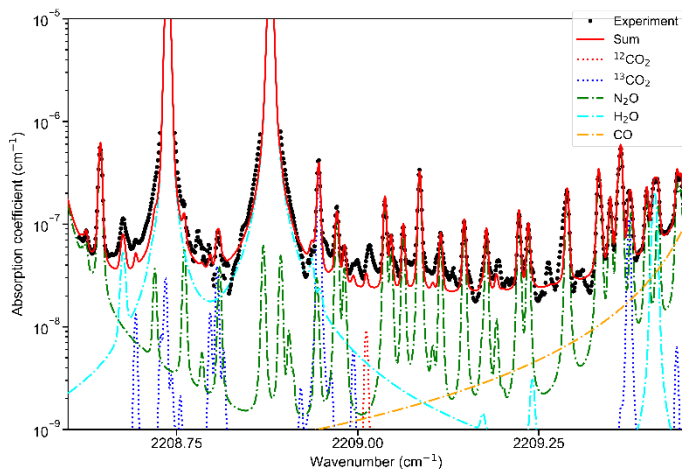


図6 取得された吸収スペクトル

本研究では、中赤外光周波数コムと高反射率光共振器を組み合わせた高感度吸収分光法(キャビティリングダウン分光法: CRDS 法)に基づく複数分子種分析法の開発を目的とし、光コムを QCL の周波数参照として利用した CRDS 法の開発、そのための要素技術の開発、および吸収スペクトルの取得実証を通して、複数分子の中赤外域光吸収を高精度に同時取得する技術の基盤を確立することができた。これは長半減期放射性核種や様々な同位体を含む分子種を同時に分析可能な分光分析法の実現につながるものであり、最終的には中赤外光周波数コムを直接プローブ光源として用いた超広帯域 CRDS 法の実現など、革新的な分光法の創出が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Terabayashi Ryohei, Saito Keisuke, Sonnenschein Volker, Okuyama Yuki, Iguchi Testuo, Yamanaka Masahito, Nishizawa Norihiko, Yoshida Kenji, Ninomiya Shinichi, Tomita Hideki	4. 巻 59
2. 論文標題 Mid-infrared cavity ring-down spectroscopy using DFB quantum cascade laser with optical feedback for radiocarbon detection	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 092007 ~ 092007
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abb20e	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 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齊藤 圭亮, 寺林 稜平, olker Sonnenschein, 岩元 一輝, 西澤 典彦, 阿部 恒, 富田 英生
2. 発表標題 中赤外光周波数コムと光フィードバック量子カスケードレーザーを用いたキャピティリングダウン分光に基づく放射性炭素分析法の開発
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺林 稜平
2. 発表標題 光周波数コムを利用した高感度レーザー吸収分光による放射性同位体分析法の開発【放射線奨励賞受賞記念講演】
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥山雄貴、齊藤圭亮、寺林稜平、Volker Sonnenschein、川嶋悠太、池原辰弥、真野和音、古宮哲夫、神谷直浩、吉田賢二、二宮真一、富田英生
2. 発表標題 キャピティリングダウン分光による放射性炭素分析法のための試料導入システムの開発
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥山雄貴、岩元一輝、寺林稜平、Volker Sonnenschein、齊藤圭亮、川嶋悠太、池原辰弥、真野和音、古宮哲夫、東條公資、二宮真一、吉田賢二、富田英生
2. 発表標題 キャビティリングダウン分光を用いた放射性炭素同位体分析システムの定量性評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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