

レーザー共鳴イオン化質量分析法を用いた
極微量同位体分析に基づく
原子力計測技術の高度化に関する研究

渡辺 賢一

レーザー共鳴イオン化質量分析法を用いた
極微量同位体分析に基づく
原子力計測技術の高度化に関する研究

渡辺 賢一

名古屋大学図書



11441391

レーザー共鳴イオン化質量分析法を用いた 極微量同位体分析に基づく原子力計測技術の 高度化に関する研究

目次

第 1 章	序論	1
1.1	原子力計測技術の現状	1
1.2	微量元素分析法	2
1.2.1	誘導結合プラズマ質量分析法	2
1.2.2	加速器質量分析法	3
1.2.3	中性子放射化分析法	4
1.3	レーザー共鳴イオン化質量分析法	6
1.4	本研究の目的	7
1.5	本論文の構成	8
第 2 章	理論モデルの構築	12
2.1	レーザー共鳴イオン化分光の基礎理論	12
2.2	共鳴レーザーアブレーション理論モデル	13
2.2.1	蒸気化過程	14
2.2.2	熱的イオン化過程	16
第 3 章	気体分析の適用	21
3.1	レーザー共鳴イオン化質量分析法による気体分析	21
3.2	RIMS に基づく高速炉破損燃料検出及び位置決め法	22
3.3	実験体系	24
3.4	性能評価	27

3.4.1 Xe に対する基礎実験	27
3.4.2 Kr に対する基礎実験	29
3.4.3 検出限界濃度に関する考察	30
3.5 超音速分子線バルブの利用による検出限界濃度の改善	30
3.5.1 超音速分子線バルブ	30
3.5.2 基礎実験及び性能評価	31
3.6 高速実験炉「常陽」にて採取された模擬試料による実証実験	32
3.6.1 模擬試料	32
3.6.2 実証実験	33
3.7 まとめ	33
 第 4 章 固体分析の適用	 48
4.1 共鳴レーザーアブレーション質量分析法による固体分析	48
4.2 RLA-MS に基づく中性子ドシメトリーの高度化	49
4.3 実験体系	50
4.4 モデル計算との比較	52
4.5 性能評価	53
4.5.1 元素選択性	53
4.5.2 検出限界濃度	54
4.6 核変換生成長半減期核種 ^{26}Al 検出の実証実験	54
4.6.1 高純度 Al 試料に対する 14MeV 中性子照射～ ^{26}Al の生成～	55
4.6.2 実証実験	56
4.6.3 クラスターイオンによる干渉	57
4.7 まとめ	58
 第 5 章 レーザー共鳴イオン化質量分析法の性能改善に関する検討	 69
5.1 高繰り返し率レーザーの利用	69
5.2 高繰り返し率レーザーシステム	70
5.3 高繰り返し率化による影響	71
5.3.1 共鳴イオン化率	71
5.3.2 試料表面温度及び試料蒸気の拡散	73

5.4	性能評価	74
5.4.1	元素選択性	74
5.4.2	検出限界濃度	75
5.5	改良型 RLA-MS による固体中微量核変換生成物検出	76
5.5.1	信号処理系の変更	76
5.5.2	クラスターイオンによる干渉	77
5.5.3	クラスターイオン干渉効果の抑制に関する検討	78
5.5.4	検出された ^{26}Al の量的妥当性の確認	79
5.6	まとめ	80
第 6 章	結論及び今後の展望	88
6.1	結論	88
6.2	今後の展望	89
	謝辞	91
Appendix A	レーザー共鳴イオン化分光	92
A.1	光と原子の相互作用	92
A.2	エネルギー準位構造と遷移選択性	96
Appendix B	破損燃料検出及び位置決め法	101
	参考文献	105
	本論文を構成している発表論文	108
	その他の発表論文	110

第1章 序論

1.1 原子力計測技術の現状[1][2]

商業用原子力発電所の運転開始より 40 年以上経過し、現在実働している原子炉、核燃料の加工・再処理・廃棄施設、研究用の加速器施設等の原子力施設における管理・制御・保守のための計測技術、つまり原子力計測技術はほぼ確立されたとも言っても過言ではない。一言で原子力計測技術といっても、その計測対象は広範囲に渡っており、原子炉の出力を示す中性子束や放射線障害に関する γ 線量のような放射線計測から、すでに一般化した温度、流量、圧力等のような工業計測に加え、減速冷却用重水の純度測定のような特殊なものまで含まれる。原子力施設の形式によって、その測定対象は多種多様なものとなり、それぞれに適した計測手法が必要となる。特に、近年、開発が進んでいる高速増殖炉・核融合炉・大規模加速器施設等の新しい形式の原子力施設においては、これまで問題とならなかったような新しい計測対象に対し、現在の計測技術の改良だけではその信頼性・計測範囲といった観点からは不十分であり、新しい計測手法の適用も含めたより計測技術の高度化が望まれる。

現在の原子力計測技術は、放射線計測技術とその他の温度、流量、圧力等といった工業計測技術とに大別される。さらに放射線計測技術は、現在主たる原子力施設である原子炉の出力制御を目的とした核計装、原子炉内における核燃料の健全性監視を目的とした燃料破損検出計装及び原子力施設内外での施設の維持・管理及び作業員或いは一般人に対する放射線管理に不可欠な放射線量計測とに分けられるが、原子力計測分野において最も重要な役割を果たしていることは言うまでもない。

原子力計測技術において最も重要なのは信頼性である。信頼性を確保するためには、測定対象を一方向から見るのではなく多方向から見る事が望ましい。特に、種々の測定原理に基づく手法により一つの事象を見ることで、特定の妨害事象による異常の誤認を防ぐことができ、高い信頼性のある測定システムを構築することができる。また、ダイナミックレンジ拡大といった観点からも、測定範囲に応じて種々の測定手法を用いることは非常に有用である。

これまでの原子力計測技術では、放射線計測が主たる役割を果たしてきたが、測定対象の多様化・測定システムの信頼性向上・ダイナミックレンジの拡大といった観点から、放射線計測とは測定原理の異なる測定手法の開発が望まれてきている。このためには、測定対象を放射性核種に限ることなく、安定核種や放射線強度の微弱な長半減期核種にまで広げることが期待される。こういった背景より、対象核種の直接検出という放射線計測手法とは全く異なる測定原理を持ち、かつ検出感度において従来の放射線計測手法に匹敵する或いは凌駕する測定手法、つまり超高感度な対象核種直接検出手法の開発が望まれている。近年注目されている超高感度対象核種直接検出手法としては、加速器質量分析法（Accelerator Mass Spectrometry: AMS）、誘導結合プラズマ質量分析法（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: ICP-MS）、レーザー共鳴イオン化質量分析法（Resonance Ionization Mass Spectrometry: RIMS）等が挙げられ、原子力施設において生成される長半減期核種、事故等で環境中に放出された微量なプルトニウム等の分析、使用済み燃料の再処理時におけるウラン・プルトニウムの計量管理、或いは高速炉の破損燃料位置検出にも用いることが検討されている。

ある対象を種々の原理に基づく手法により計測するという事は、計測システム全体として高い信頼性及び広いダイナミックレンジを有する計測技術の高度化につながる。従って、超高感度な対象核種直接検出手法を新たに原子力計測分野に適用することは“原子力計測技術の高度化”につながるものである。

1.2 微量元素分析法

前節でも述べたが、超高感度な対象核種直接検出手法を新たに原子力計測分野に適用することは“原子力計測技術の高度化”につながる。本節では、原子力計測技術への適用が期待される種々の高感度微量元素分析法について述べる。また、対象核種直接検出手法ではないが、従来の放射線計測に基づく微量元素分析法である放射化分析法についても述べる。

1.2.1 誘導結合プラズマ質量分析法

誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma: ICP）により試料をイオン化し、それを質量分析器に導入して分析を行う手法を誘導結合プラズマ質量分析法

(Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry: ICP-MS) という[3]。迅速な多元素分析が可能であり、超高感度を有する。

誘導結合プラズマトーチは石英管（15～30mm 直径）であり、一般にはトーチ内に不活性ガスであるアルゴンガスを流す。石英管の周囲には、4～50MHz の周波数をもつ高周波発生装置と接続された水冷式誘導コイルが取り付けられており、図 1-1 に示すように、強力な振動磁場が発生する。テストコイルからのスパークによって、トーチ内を流れるアルゴンガスが最初にイオン化される。振動磁場によって電子とイオンの電流が誘起され、誘導された電流は環電流を形成し、アルゴンガスを高温に加熱する（ガス温度 5000～6000K、イオン化温度約 7500K、励起温度 6500～7000K、電子温度約 10000K）。その結果、安定なプラズマを得るのに必要なイオン化が持続される。ICP はこのように誘導加熱によって点灯、維持される。

ICP 中での 1 価イオン生成率は非常に高い。Houk ら[4]によってイオン化温度 7500 K で電子密度 10^{15} cm^{-3} として計算された 1 価イオンのイオン化率を図 1-2 に示す。図には 2 価の M^{2+} の生成割合も示してある。1 価のイオンが効率よく生成されており、50 元素以上が 90%以上 M^+ にイオン化されている。このことは、ICP が 1 価イオンのイオン源、即ち質量分析器のイオン源として適していることを示している。

ICP は大気圧下で作動し、質量分析器は操作上一般的に 10^{-5} Torr よりも良い真空度を必要とするため、イオンを真空システムの中に引き込まなければならない。これは 2 つの水冷されたコーンによって 2 段階に行われ、そのいずれも先端に試料導入のための孔の開いたコーンを使っており、ICP の中に直接おかれる。コーンの両側に圧力差があるので、孔を通してガスが流れ込みイオンが運ばれる。質量分析器には四重極質量分析器或いは磁場型質量分析器が用いられる。

ICP の測定では、プラズマ高周波出力、ガス流量、イオンサンプリング位置が重要である。原理的に元素選択的イオン化は不可能であり、高価な高分解能質量分析器を使わない限り同重体干渉を避けることはできない。また、マトリックス効果も問題となる。

1.2.2 加速器質量分析法

加速器を用いた微量分析には、核子あたり MeV 程度に加速されたイオンビームをプローブとしてターゲット中の微量元素分析を行う方法（PIXE、RBS、NRD 等）があるが、これに対して、加速器質量分析法（Accelerator Mass Spectrometry: AMS）は、

分析したい試料自身を加速してイオンビームとし質量分析を行う。タンデム加速器を用いた AMS の概略図を図 1-3 に示す。測定したい試料は適当な化学種としてイオン源に装填し、1 価の負イオンビームとして引き出す。イオン源としては、多くの場合セシウムスパッター型の固体イオン源が用いられる。従って、試料は固体粉末とされ、カソード形状に合わせて成型される。引き出されたイオンは、入射電磁石により特定の質量のイオンのみ選択され加速器に入射される。タンデム加速器の場合、ターミナル部（最も電位の高くなる部分）で荷電変換され、多価イオンビームとなる。加速器より出てくる高エネルギービームは、分析電磁石により、特定の質量、電荷のもののみ選別され、固体検出器などを用いて、高エネルギー粒子として検出される。

一般の質量分析法では、静電フィルター（エネルギー分析）、磁場フィルター（運動量分析）を利用して、イオンビームの質量／電荷比を分析する。これは AMS も同じである。しかし、これらのフィルターのみでは、目的核種と同じ質量数の同重体分子イオン、あるいは同重体核種を分離することは困難である。同重体分子イオンに対しては、加速器を用いて核子あたり MeV 程度のエネルギーを与えると、薄いガスや薄い膜を通過させることによって、容易に分子イオンを解離させることができる。タンデム加速器では、荷電変換装置として、ターミナル部に薄いガスを流すチャンネルや炭素薄膜を備えているため、この部分で荷電変換と同時に分子イオンを解離でき、後段の質量分析部で同重体分子イオンを弁別することができる。また、同重体核種イオンに対しては、物質中（ターミナル部）でのエネルギー損失が原子番号 Z （元素）によって異なることを利用して、最終検出器でエネルギー測定を行うことで同重体核種を弁別することが可能である。

AMS は、非常に高感度であり、かつ同重体干渉も受けないため、年代測定等の分野で微量長半減期核種の分析に用いられているが、加速器を用いているため、装置が大がかりであるという欠点もある。

1.2.3 中性子放射化分析法

中性子放射化法（Neutron Activation Analysis: NAA）は試料を中性子照射して、核反応により試料中に存在する安定同位元素または不安定同位元素から放射性核種を生成し、その放射性核種を分析し、元の未知試料の定性・定量分析を行うものである[5]。

もっともよく用いられる中性子核反応は (n, γ) 反応であり、この反応は確率は異なるものの、ほとんどすべての同位元素で起こり、反応にしきい値はない。一般に (n, γ)

反応の断面積は高速中性子よりも熱中性子で大きい。中性子源としては原子炉、加速器、放射性同位元素線源があるが、熱中性子の割合が高く、高中性子束が得られるため原子炉が最も一般的である。

放射性核種の分析に最もよく用いられるのが γ 線エネルギースペクトル分析法である。放射性核種より放出される γ 線は、各同位元素に固有のエネルギーを持っているため、高いエネルギー分解能を持つ高純度 Ge 検出器等でエネルギースペクトル分析を行うことで、放射性核種の定性・定量分析が可能となる。

中性子照射で生成された放射性核種による照射直後の放射能強度 A_{cj} は次式で与えられる。

$$A_{cj}(t_0) = a_i m \frac{N_A}{A} \sigma_i \phi (1 - e^{-\lambda_j t_0}) \quad (1-1)$$

ここで、 t_0 は照射時間[s]、 m は試料中の目的元素の質量[g]、 A は目的元素の原子量、 a_i は放射化される同位元素 i の存在比、 λ_j は生成された放射性核種の壊変定数[s⁻¹]、 σ_i は同位元素 i を放射化する反応の断面積[cm²]、 ϕ は中性子束[n/cm² s]、 N_A はアボガドロ数である。特に、照射時間 t_0 が放射性核種の半減期に比べ十分長いとき ($t_0 > 6T_{1/2}$) は、放射能強度は飽和し、その飽和放射能強度 A_c は次式のようになる。

$$A_c = a_i m \frac{N_A}{A} \sigma_i \phi \quad (1-2)$$

当然のことながら、これらの放射能強度は放射性核種の半減期により減衰する。また、これらの式は、放射能強度を測定することで、元々試料中に含まれていた目的元素の質量 m が求められることを示している。

式(1-2)より、質量 m が既知であれば、逆に中性子束 ϕ が求められることがわかる。特に、中性子核反応として(n, γ)反応でなく、反応を起こすための最小エネルギー即ちしきい値が存在する (n, α)、(n, p)、(n, 2n)反応を用いることで、中性子束のエネルギー情報を得ることができ、中性子放射化分析により中性子エネルギースペクトルを得ることが可能である。このように、ある材料がどのような中性子エネルギースペクトルで、どれくらいの線量の照射を受けているか評価することを中性子ドシメトリという。

中性子放射化分析は固体試料の分析に適した方法である。その理由の一つとしては、試料を溶解する必要がないことが挙げられ、試料の汚染は照射前、照射中にしか起こらない。しかし、多くの元素に対して測定の所要時間が長く、測定に手間がかかり、さらに、中性子放射化のために原子炉等が必要といった問題もある。

1.3 レーザー共鳴イオン化質量分析法

近年、微量元素の超高感度検出及び同位体分離の有力な手法としてレーザー共鳴イオン化分光（Resonance Ionization Spectroscopy：RIS）[6][7]が脚光を浴びており、その高感度、高元素（同位体）選択性に関心が集まり、様々な分野で利用されてきた。特に原子力分野ではレーザーを用いた ^{235}U の同位体分離が実用化に向けて研究されている[8]。

RIS は、単色性の優れたレーザー光を共鳴吸収させてイオン化を行う分析手法である。対象とする原子の2つのエネルギー準位のエネルギー差に相当する波長を持つ光子を原子に照射し、下準位の原子を選択的に特定の上準位に励起することを共鳴励起という。共鳴イオン化分光は、エネルギー準位が各々の元素に固有なものであることを利用し、単色性に優れたレーザー光を用いることで下準位にある特定元素の原子のみを共鳴励起し、さらに第二第三のレーザー光を続けて照射することで、結果として特定元素の原子のみをイオン化する手法である。原子のエネルギー準位は基本的には元素に固有のものであるが、質量数の差によって、つまり各々の同位体によっても、エネルギー準位は僅かに異なるため、近年のレーザー線幅狭帯化技術の発展により、同位体を選択的にイオン化することも可能となっている。RIS を用いることにより、現在市販のレーザーで He、Ne を除くすべての元素のイオン化ができる[6]。この共鳴イオン化分光は、単原子分子ガスである希ガス元素を中心にその研究が進められ、その超高感度という特徴を活かし単一原子の検出にも成功している。質量分析のイオン源として、この RIS を用いるのがレーザー共鳴イオン化質量分析（Resonance Ionization Mass Spectrometry: RIMS）であり、その元素選択性により異元素で質量数の等しい同重体の干渉を受けず、かつ高感度な質量分析を行うことができる。この RIMS の適用例として、地質物理の年代測定、高エネルギー粒子衝突により生成される微量短寿命核種のオンライン分析、生物試料中の微量な重金属の検出などがある[9]。

原子力の分野においても、RIS はウランの同位体分離への適用を目指し、早くから開発が進められてきたが、狭帯域かつ高出力のレーザーが必要ということもあり現在のところ実用には至っていない。また、RIS 及び RIMS に基づく計測手法については、その高元素（同位体）選択性・高感度といった優れた性能にもかかわらず、微量短寿命核種のオンライン分析等には用いられているものの、現在のところ、実際の原子力

施設における計測技術への適用は行われておらず、その適用が強く望まれている。

レーザー共鳴イオン化分光法は、基本的には気体試料に対する分析手法であり、固体試料分析へ適用するためには試料の蒸気化過程が必要不可欠である。この蒸気化法として、共鳴イオン化と同様にレーザーを用いるレーザーアブレーション法 (Laser Ablation: LA) [10]を採用することで、分析システムを簡素化できる。

このレーザーアブレーション法を共鳴イオン化法の蒸気化法として用いるもののなかで、特に、この両者を同一のレーザーでほぼ同時に行う手法を共鳴レーザーアブレーション (Resonant Laser Ablation: RLA) という。この手法の特徴としては、アブレーションと共鳴イオン化で同一のレーザーを使うため、複数基レーザーを用意する必要が無く 1 基のレーザーシステムのみで実行可能であり、システムの簡素化を図ることができること、共鳴波長のレーザーでアブレーションを行うため、1 つレーザーパルスの中でアブレーションにより蒸気化された試料をすぐさま共鳴イオン化でき、非常に効率が良いということが挙げられる。RLA では、システムの簡素化という観点から、共鳴イオン化スキームには一波長のレーザー光が用いられ、なかでも可視光でほとんど全ての元素に対して実行可能な(2+1)光子イオン化スキーム (2 光子共鳴吸収により励起し、さらにもう 1 つの光子でイオン化を行う) が良く用いられる。この RLA をイオン源とする質量分析法を共鳴レーザーアブレーション質量分析法 (Resonant Laser Ablation Mass Spectrometry: RLA-MS) [11][12][13]といい、RIMS に基づく簡便な固体分析法として期待されている。

原子力計測技術のひとつである中性子ドシメトリー法においては、その高度化のため従来の放射線計測手法では測定が困難である長半減期核種の直接測定法の開発、特に固体中微量核変換生成長半減期核種の直接検出法の開発が望まれており、RLA-MS はその有力な候補の一つとなり得る。

1.4 本研究の目的

高速増殖炉・核融合炉・大規模加速器施設といった新しい形式の原子力施設においては、これまで問題とならなかったような新しい計測対象に対し、現在の計測技術の改良だけではその信頼性・計測範囲といった観点からは不十分であり、新しい計測手法の適用も含めた計測技術の高度化が望まれる。ここで言っている計測技術の高度化

とは、ひとつの測定対象を種々の原理に基づく手法で計測することにより、計測システム全体としての信頼性の向上及びダイナミックレンジの拡大を含んだ性能の改善を目指すことを意味している。

そこで、従来の放射線計測手法に加え、今後、計測対象として重要度が増すであろう長半減期核種及び安定核種を対象とした高感度な直接検出手法の適用により、原子力計測技術の高度化を目指す。原子力計測分野への高感度対象核種直接検出手法の適用として、AMS や ICP-MS 等といった幾つかの手法が試みられているが、装置が大がかりである、同重体干渉を受ける、或いは分析機器が放射性物質に汚染されるといった問題がある。RIMS は同重体干渉を受けない高感度な質量分析法、即ち、高感度・高選択的な同位体分析法であり、上述した測定対象核種の直接検出手法として有力な候補の一つである。しかし、具体的な RIMS の原子力計測分野への適用性の検討はほとんどなされていない。

本論文では、RIMS を用いた極微量同位体分析に基づく原子力計測技術の高度化を目指し、RIMS による気体分析と固体分析の観点から、それぞれについて原子力計測技術へ適用するのに最適な手法の検討・システム開発を行い、実験と理論の両面に基づく基本性能の評価とともに具体的な原子力計測への応用例を提示することを目的とした。

1.5 本論文の構成

本論文は 6 章から構成されている。第 1 章で、まず原子力計測技術の現状及び種々の微量元素分析法とレーザー共鳴イオン化質量分析法の簡単なレビューを行い、本研究の目的と意義を述べたのに続き、第 2 章では、レーザー共鳴イオン化質量分析法を用いた極微量元素分析に基づく原子力計測技術に適したシステムの設計検討を行うため、レーザー共鳴イオン化分光の理論モデル、特に、共鳴イオン化分光法に基づく簡便な固体分析法である共鳴レーザーアブレーション法の理論モデルの構築を行う。

第 3 章では、レーザー共鳴イオン化質量分析法による気体分析について述べ、その原子力計測技術への応用例として、高速炉の破損燃料検出及び位置決め法への適用性評価および実証実験を行い、本手法の有用性を明らかにする。

第 4 章では、RIMS に基づく簡便な固体分析法である共鳴レーザーアブレーション

質量分析法について述べ、原子力計測技術への応用例として、固体中微量核変換生成長半減期核種の分析に基づく中性子ドシメトリーへの適用性について議論する。

第5章では、RIMSの性能改善に関する検討として、特に高繰り返し率レーザーシステムの有用性について述べる。具体的には、高繰り返し率レーザーシステムをRLA-MSに組み込み、この改良型RLA-MSシステムにおける基本性能の評価を行い、さらに改良型RLA-MSによる固体中微量核変換生成長半減期核種検出の実証を行う。

第6章では、結論として、本研究を通じて得られた成果、知見についてまとめ、今後のRIMSのさらなる原子力計測技術への適用可能性について述べた。

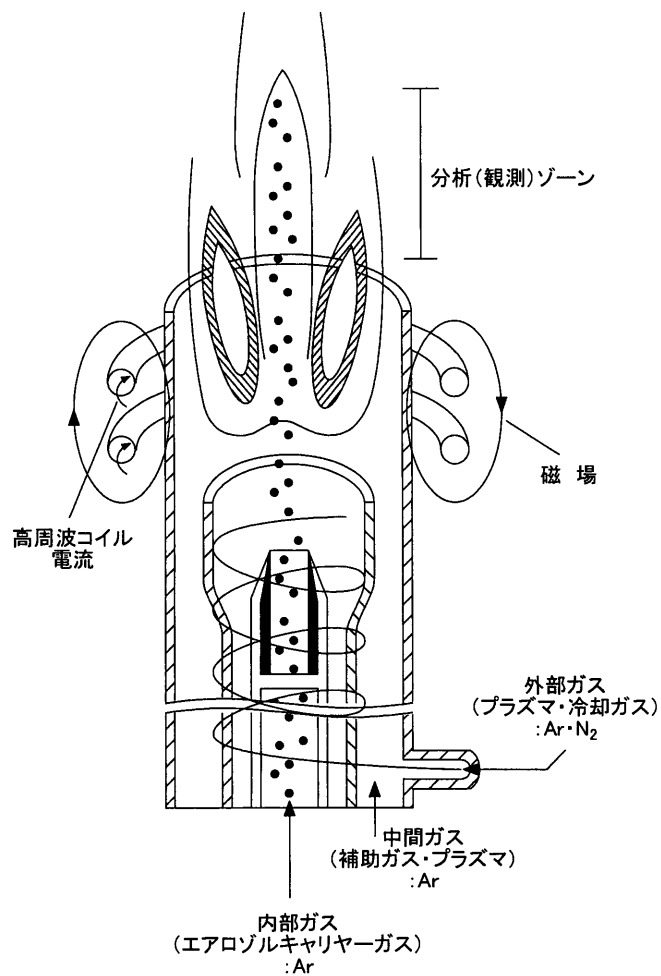


図 1-1 誘導結合プラズマ

H 0.1																	He
Li 100	Be 75											B 58	C 5	N 0.1	O 0.1	F 9×10^{-4}	Ne 6×10^{-6}
Na 100	Mg 98											Al 98	Si 85	P 33	S 14	Cl 0.9	Ar 0.04
K 100	Ca 99(1)	Sc 100	Ti 99	V 99	Cr 98	Mn 95	Fe 96	Co 93	Ni 91	Cu 90	Zn 75	Ga 98	Ge 90	As 52	Se 33	Br 5	Kr 0.6
Rb 100	Sr 96(4)	Y 98	Zr 99	Nb 98	Mo 98	Tc	Ru 96	Rh 94	Pd 93	Ag 93	Cd 85	In 99	Sn 96	Sb 78	Te 66	I 29	Xe 8.5
Cs 100	Ba 91(9)	La 90(10)	Hf 98	Ta 95	W 94	Re 93	Os 78	Ir	Pt 62	Au 51	Hg 38	Tl 100	Pb 97(0.01)	Bi 92	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce 98(2)	Pr 90(10)	Nd 99	Pm	Sm 97(3)	Eu 100	Gd 93(7)	Tb 99	Dy 100	Ho	Er 99	Tm 91(9)	Yb 92(8)	Lu	
			Th 100	Pa	U 100	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

$\left(\frac{M^+}{M^+ + M} \right) \times 100\%$

$\left(\frac{M^{2+}}{M^{2+} + M^+ + M} \right) \times 100\%$

図 1-2 T=7500 K、電子密度 10^{15} cm^{-3} で計算したイオンのイオン化率

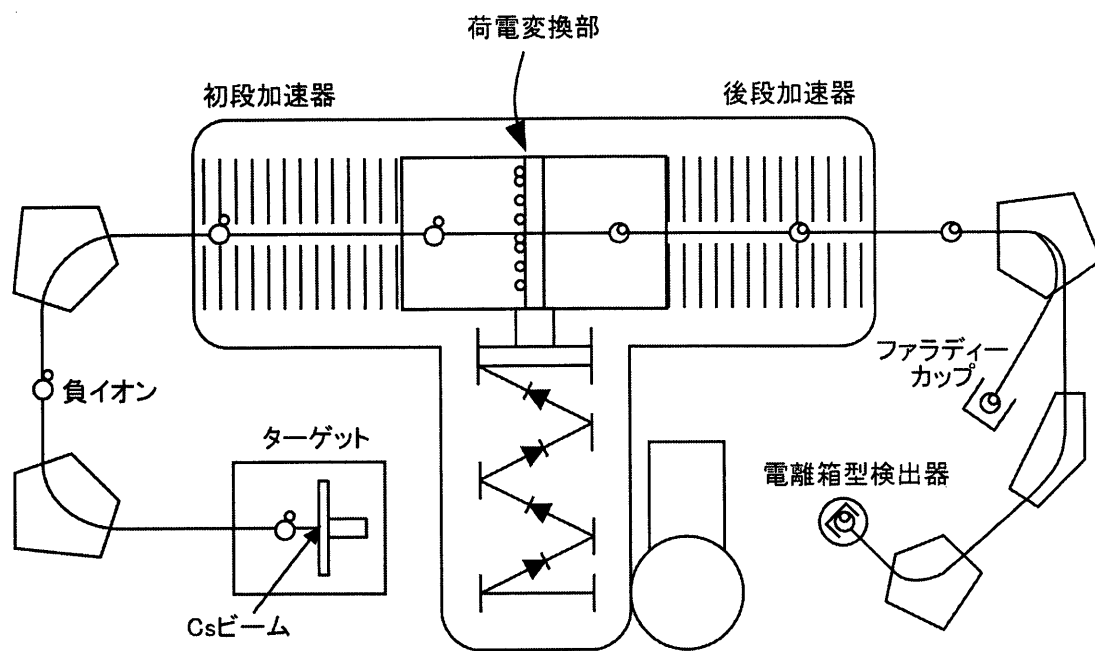


図 1-3 タンデム加速器を用いた加速器質量分析器

第2章 理論モデルの構築

本章では、レーザー共鳴イオン化質量分析法に基づく原子力計測技術に適したシステムの設計を目的とし、レーザー共鳴イオン化分光の理論モデル、特に、レーザー共鳴イオン化分光法に基づく簡便な固体分析法である共鳴レーザーアブレーション法の理論モデルの構築を行う。まず、2.1 でレーザー共鳴イオン化分光の基礎理論について簡単に述べ、2.2 で構築した共鳴レーザーアブレーションの理論モデルについて述べる。

2.1 レーザー共鳴イオン化分光の基礎理論

レーザー共鳴イオン化分光（Resonance Ionization Spectroscopy : RIS）とは、単色性の優れたレーザー光を共鳴吸収させてイオン化を行う手法である。原子の2つの電子状態のエネルギー差に相当する波長を持つ光子を原子に照射し、下準位の原子を選択的に特定の上準位に励起することを共鳴遷移という。レーザー共鳴イオン化分光は、この共鳴遷移を利用し、単色性に優れたレーザー光を用いることにより下準位にある特定元素の原子を励起し、さらに第二第三のレーザー光を続けて照射することにより特定元素の原子のみをイオン化する手法である。レーザー共鳴イオン化分光の理論の詳細については Appendix A に述べるので参照されたい。

共鳴イオン化には様々なイオン化スキームが存在するが、本論文で用いる共鳴イオン化スキームは、1色のレーザーで行うことができる(2+1)光子共鳴イオン化スキーム、つまり、2光子共鳴吸収により励起、他のもう一つの光子吸収によりイオン化されるというイオン化スキームである。このようなイオン化スキームの場合、イオン化率は次に示すような3準位系に対するレート方程式を解くことにより求めることができる。(図 2-1) [6]

$$\frac{d\rho_g}{dt} = -\sigma_{2a}N^2\rho_g + \sigma_{2a}N^2\rho_e + \Gamma\rho_e \quad (2-3)$$

$$\frac{d\rho_e}{dt} = \sigma_{2a} N^2 \rho_g - \sigma_{2a} N^2 \rho_e - \Gamma n_e - \sigma_i N \rho_e \quad (2-4)$$

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \sigma_i N \rho_e \quad (2-5)$$

ここで、 ρ_g 、 ρ_e 、 ρ_i はそれぞれ、注目元素が基底準位、励起準位、イオン化準位にある確率である。また σ_{2a} 、 σ_i 、 Γ 、 N は 2 光子吸収断面積、励起準位からのイオン化断面積、自然放出率（励起準位の寿命の逆数）、光子 Flux である。ただし、このような遷移の速さは、レーザーの周波数程度であり、 10^{-15} sec 程度と考えられるので、これより十分長い時間スケールの時のみ、このレート方程式が適用できる。

また σ_{2a} の入射レーザーの周波数 ν に対する依存性は、共鳴周波数 ν_0 を中心とし半値幅 Γ （励起準位の寿命の逆数）を持つローレンツ分布で記述でき、次式のようになる[14]。

$$L(\nu) d\nu = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2/4} d\nu \quad (2-6)$$

2.2 共鳴レーザーアブレーションの理論モデル

共鳴イオン化分光に基づく簡便な固体分析法である共鳴レーザーアブレーション (Resonant Laser Ablation: RLA) は、固体の蒸気化にレーザーアブレーションを用いる手法の一種であるが、このレーザーアブレーションに共鳴イオン化と同一のレーザーを用いる手法である。共鳴レーザーアブレーションの概念図を図 2-2 に示すが、まず、a) レーザーが照射されることにより試料表面が熱せられ、b) 試料の蒸気化が始まり、c) レーザー照射の初期段階で発生した試料蒸気と同一のレーザーが重なっている部分で共鳴イオン化が起こり、d) ビーム分割型 RLA では、さらに、あらかじめ共鳴イオン化専用に分けられたレーザーによって共鳴イオン化する。なお、b) で蒸気化が起こる際には、同時に熱的イオン化が起こる。

共鳴イオン化の理論は、前節で述べたようにすでに確立しているが、レーザーアブレーションについては、物質（吸収係数、表面状態、組成等）及びレーザー光の性質（波長、ピークパワー、パルス幅等）に依るところが大きく、まだ全てを説明できるような理論モデルは確立されていない。ここでは、現在、共鳴レーザーアブレーション

ンの適用を考えている金属材料を対象とし、共鳴レーザーアブレーションで採用しているパルスレーザーを用いた場合のアブレーションモデルを考案し、これに共鳴イオン化過程を組み合わせた。

ここで、アブレーションの素過程である蒸気化及び熱的イオン化過程について詳しく述べる。

2.2.1 蒸気化過程

Q スイッチレーザーなど短パルス・高 Flux レーザーによるレーザーアブレーションの過程を考えると、recoil pressure（レーザーパルスの初期に生成された蒸気による試料表面側への圧力）の効果を考慮に入れる必要がある[15]。この効果を考慮するために、固相と気相の界面での粒子の流れのバランスを考える必要がある。蒸発により固体表面から放出される正味の粒子数は次のように定義される。（図 2-3）

$$f_{net}(T_s, N_v) = f_{out}(T_s) - f_{in}(T_s, N_v) \quad (2-7)$$

ここで、 $f_{net}(T_s, N_v)$ は蒸発により固体表面から放出される正味の粒子数、 $f_{out}(T_s)$ は固体表面から放出される粒子数、 $f_{in}(T_s, N_v)$ は固体表面付近から固体中に流れ込む蒸気の粒子数であり T_s は固体表面温度、 N_v は固体表面付近蒸気粒子数密度である。

従って、 $f_{net}(T_s, N_v)$ は固体表面温度と固体表面付近蒸気粒子数密度により決まる。a) f_{net} 、 f_{out} 、 f_{in} 、b) 固体表面温度 T 、c) 固体表面付近蒸気粒子密度 N_v についてそれぞれ詳しく述べる。

a) $f_{net}(T_s, N_v)$ 、 $f_{out}(T_s)$ 、 $f_{in}(T_s, N_v)$

$f_{out}(T_s)$ 、 $f_{in}(T_s, N_v)$ を考えるにあたって、温度 T 、個数密度 N の蒸気がある面の単位面積内を単位時間当たりには通過する個数 $f(T, N)$ について考える必要がある。速度 $v_x \sim v_x + dv_x$ 、 $v_y \sim v_y + dv_y$ 、 $v_z \sim v_z + dv_z$ を持つ単位体積当たりの粒子数（分子数）は Maxwell-Boltzmann の速度分布則より次のように表される[16]。

$$n(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x dv_y dv_z \quad (2-8)$$

ここで、 N 、 m 、 k 、 T はそれぞれ粒子数密度、粒子の質量、ボルツマン定数、温度である。そして、温度 T 、個数密度 N の蒸気がある面の単位面積内を単位時間内に z 軸正方向に通過する粒子数 $f(T, N)$ は次のようになる。（図 2-4）

$$f(T, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z n(\mathbf{v}) v_z = N \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (2-9)$$

温度 T_s の固体表面から放出される粒子数を計算する。蒸発により固体表面から放出される粒子数を計算するためには、固体表面と飽和蒸気との平衡状態を考える必要がある。気相と液相・固相とが平衡状態にあるとき、固体表面から放出される粒子数と固体表面付近から固体中に流れ込む蒸気の粒子数は等しい。従って、温度 T_s の固体表面から放出される粒子数を計算することと、温度 T_s の飽和蒸気の粒子が固体中に流れ込む数を計算することは等価であるといえる。つまり、温度 T_s の固体表面を温度 T_s の飽和蒸気と置き換えることができるということである。

温度 T_s の固体表面から放出される粒子数 $f_{out}(T_s)$ は、温度 T_s の飽和蒸気の粒子が固体中に流れ込む数に等しいので、次のようになる。

$$f_{out}(T_s) = N_s(T_s) \sqrt{\frac{kT_s}{2\pi m}} \quad (2-10)$$

ここで、 $N_s(T)$ は温度 T の飽和蒸気圧密度であり、次のように表される[16]。

$$N_s(T_s) = \frac{p_s(T_s)}{kT_s} \quad (2-11)$$

$$p_s(T_s) = A_0 \exp\left(-\frac{L}{RT_s}\right) \quad (2-12)$$

ここで、 $p_s(T_s)$ は温度 T_s の飽和蒸気圧、 L 、 R は 1 モル当たりの気化熱、気体定数である。

固体表面付近での蒸気密度が N_v (気体運動論により固体表面付近の蒸気の動きを考えるとにより求まる) の時、固体表面付近から固体中に流れ込む蒸気の粒子数 $f_{in}(T)$ は次のようになる。

$$f_{in}(T_s, N_v) = N_v \sqrt{\frac{kT_s}{2\pi m}} \quad (2-13)$$

当然温度 T_s は固体表面温度と等しい。

式(2-5)、(2-8)、(2-11)より、蒸発により固体表面から放出される正味の粒子数 $f_{net}(T_s)$ は固体表面温度 T_s と固体表面付近蒸気粒子密度 N_v より求めることができる。

b) 固体表面温度 T_s

固体表面付近の温度は次に示す熱伝導方程式を用いて計算できる[17]。

$$c\rho \frac{\partial T(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r},t) + q_m(\mathbf{r},t) \quad (2-14)$$

ここで、 c 、 ρ 、 κ 、 T はそれぞれ比熱、密度、熱伝導率、温度である。 $q_m(\mathbf{r},T)$ は固体中でレーザーエネルギーが吸収されて位置 \mathbf{r} で発生するエネルギーである。

$$q_m(\mathbf{r},t) = (1 - R) I_0(t) \alpha \exp(-\alpha x) \quad (2-15)$$

ここで、 R 、 $I_0(t)$ 、 α 、 x はそれぞれレーザー光の固体表面での反射率、レーザーのエネルギーFlux、レーザー光の固体表面での吸収定数、位置 \mathbf{r} の表面からの距離である。

c) 固体表面付近蒸気粒子密度 N_v

次に、 N_v を計算するため固体表面付近の蒸気の動きを考える。気体運動論によると気体の運動は次の方程式で記述できる[18]。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (2-16)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \mathbf{v} = -\nabla p \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \cdot E \mathbf{v} = -\nabla \cdot p \mathbf{v} \quad (2-18)$$

ここで、 ρ 、 \mathbf{v} 、 E 、 p は気体の密度、速度ベクトル、単位体積当たりの全エネルギー、気体の圧力である。 E と p には次のような関係がある。

$$E = \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + e \quad (2-19)$$

$$p = (\gamma - 1)e$$

ここで、 e 、 γ は単位体積当たりの内部エネルギー、比熱比 (C_p/C_v) である。式(2-14)、(2-15)、(2-16)はそれぞれ連続の式、運動量保存の式、エネルギー保存の式である。これらの式を解くことにより各点での ρ 、 \mathbf{v} 、 e が得られる。固体表面付近の蒸気密度 N_v は ρ より求められる。

2.2.2 熱的イオン化過程

レーザー照射されることにより、試料表面は非常に高温になるため、蒸気化の際に全てが中性原子で放出されるわけではなく、熱的にイオン化されて放出されるものも

ある。当然ながら、このイオン化過程は共鳴的なものではない。熱的イオン化は Saha-Langmuir の式で表され、蒸気として放出される粒子中のイオンと中性原子の比は次のように表される[19]。(図 2-5)

$$\frac{n_i}{n_a} = \frac{\omega_i}{\omega_a} \exp\left[-\frac{(I - \phi)e}{kT}\right] \quad (2-20)$$

ここで、 n_i 、 n_a は放出イオン数、中性原子数であり、 ω_i 、 ω_a はイオン、中性原子の統計的重率である。また I 、 ϕ 、 k 、 T はイオン化ポテンシャル、仕事関数、ボルツマン定数、温度である。

以上のように共鳴レーザーアブレーションでは、まず試料表面においてアブレーションによる蒸気化及び熱的イオン化が起こり、さらに、試料蒸気とレーザーの重なっている部分で共鳴イオン化が起こる。このモデルの妥当性については第 3 章において議論する。

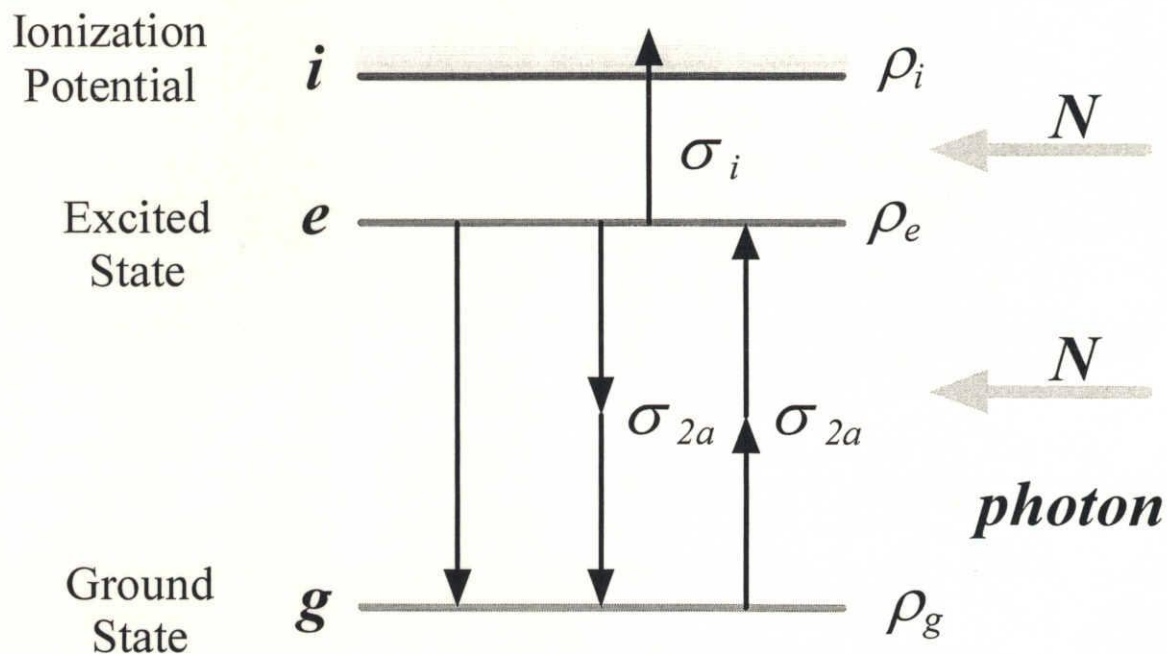


図 2-1 3 準位系 (2+1) 光子イオン化スキーム

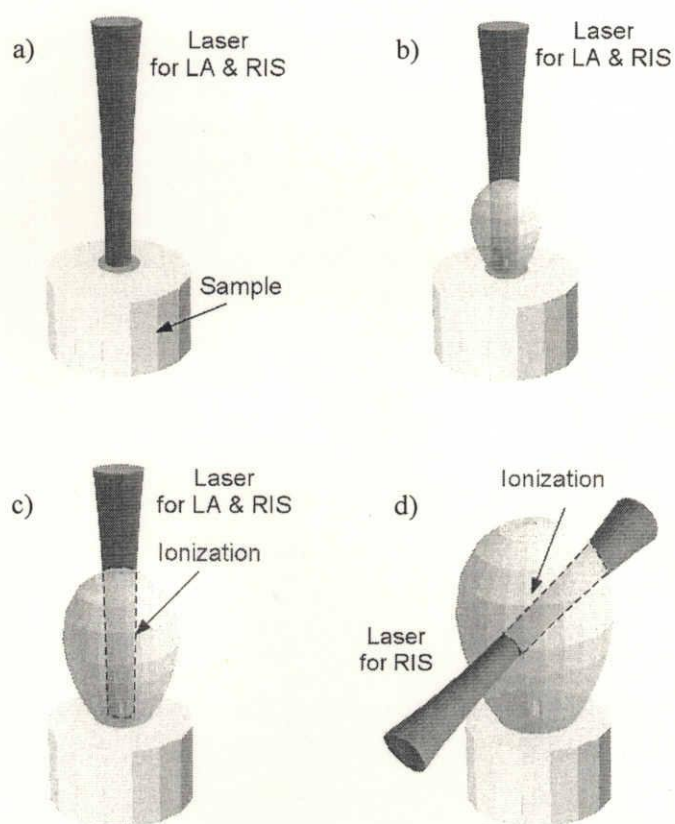


図 2-2 共鳴レーザーアブレーションの概念図

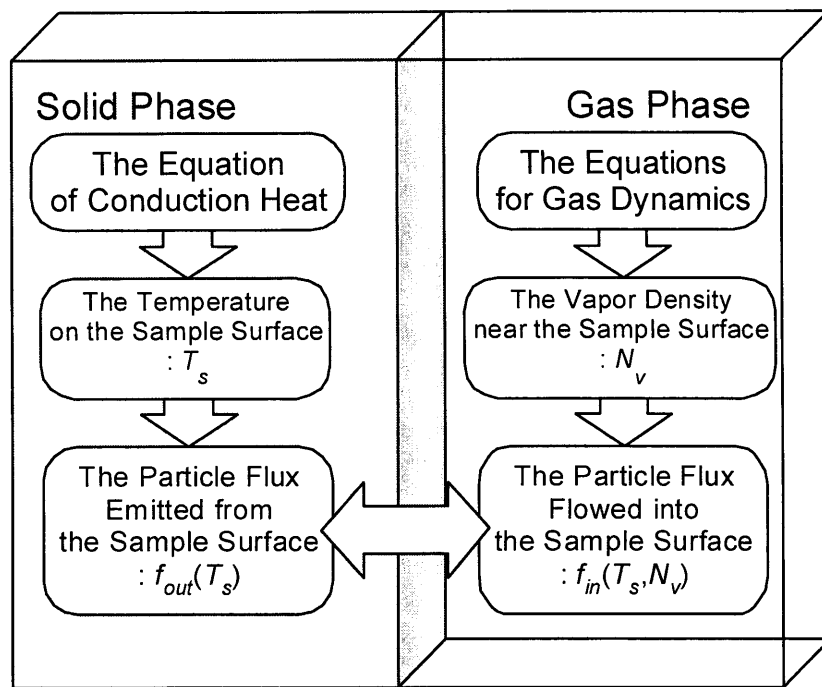


図 2-3 蒸気化過程の概念図

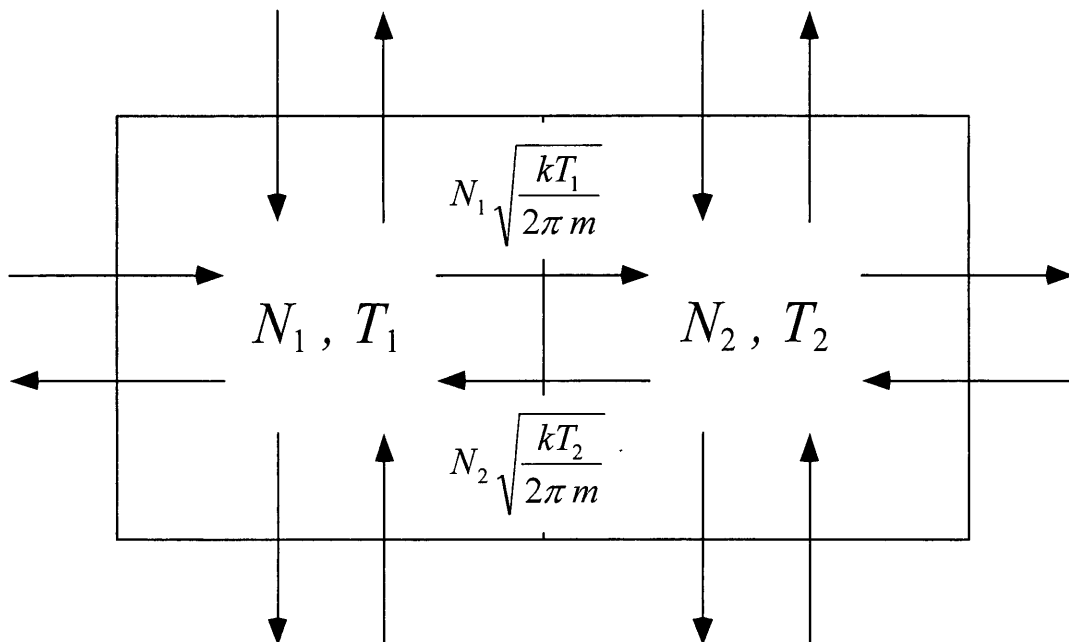


図 2-4 ある面の単位面積内を単位時間内に z 軸正方向に通過する蒸気粒子数

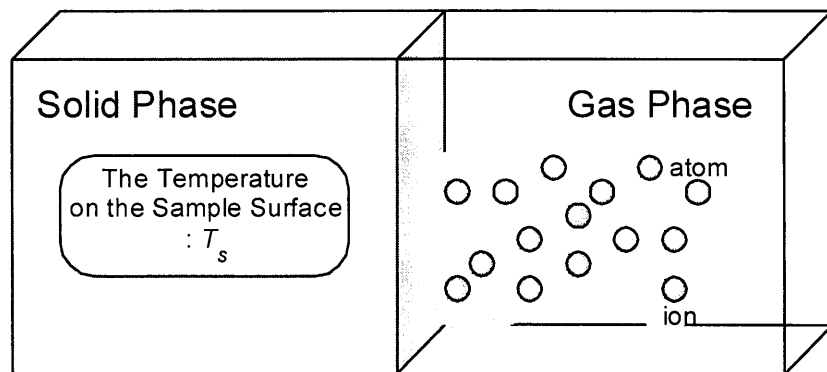


図 2-5 熱的イオン化過程

第3章 気体分析の適用

本章では、レーザー共鳴イオン化質量分析法による気体分析の観点から原子力計測技術への適用例として、高速炉の破損燃料検出及び位置決め法に着目し、その適用性評価および実証実験を行い、本手法の有用性について議論する。

3.1 レーザー共鳴イオン化質量分析法による気体分析

レーザー共鳴イオン化分光（Resonance Ionization Spectroscopy: RIS）[6][7]は、単色性の優れたレーザー光を共鳴吸収させてイオン化を行う分析手法である。対象とする原子の2つのエネルギー準位のエネルギー差に相当する波長を持つ光子を原子に照射し、下準位の原子を選択的に特定の上準位に励起することを共鳴励起という。レーザー共鳴イオン化分光は、エネルギー準位が各々の元素に固有なものであることを利用し、単色性に優れたレーザー光を用いることで下準位にある特定元素の原子のみを共鳴励起し、さらに第二第三のレーザー光を続けて照射することで、結果として特定元素の原子のみをイオン化する手法である。原子のエネルギー準位は基本的には元素に固有のものであるが、質量数の差によって、つまり各々の同位体によっても、エネルギー準位は僅かに異なるため、近年のレーザー線幅狭帯化技術の発展により、同位体を選択的にイオン化することも可能となっている。共鳴吸収過程を用いているため、誘導結合プラズマ分析（ICP）等が不得意とするイオン化ポテンシャルの高い元素に対しても、非常に高効率でのイオン化が可能であり、現在市販のレーザーで He、Ne を除くすべての元素のイオン化ができる[6]。RIS は、単原子分子ガスである希ガス元素を中心にその研究が進められ、その超高感度という特徴を活かし単一原子の検出にも成功している。

質量分析のイオン源として、この RIS を用いるのがレーザー共鳴イオン化質量分析（Resonance Ionization Mass Spectrometry: RIMS）であり、その元素選択性により異元素で質量数の等しい同重体の干渉を受けず、かつ高感度な質量分析を行うことができる。

この RIMS の適用例として、地質物理の年代測定、高エネルギー粒子衝突により生成される微量短寿命核種のオンライン分析、生物試料中の微量な重金属の検出などがある[9]。

RIS は狭帯域レーザーを用いることで同位体選択的イオン化も可能であるため、原子力の分野においても、ウランの同位体分離への適用を目指し、早くから開発が進められてきたが[8]、狭帯域かつ高出力のレーザーが必要ということもあり現在のところ実用には至っていない。また、RIS 及び RIMS に基づく計測手法については、その高元素（同位体）選択性・高感度といった優れた性能にもかかわらず、微量短寿命核種のオンライン分析等には用いられているものの、現在のところ、実際の原子力施設における計測技術への適用は行われておらず、その適用が強く望まれている。この適用例としては、RIMS の得意とする希ガスを分析対象とする、原子炉から放出される FP ガスの分析による燃焼度測定、タグガス分析による破損燃料検出などが挙げられる。

3.2 RIMS に基づく高速炉破損燃料検出及び位置決め法

原子炉プラントにおける安全確保の条件の 1 つに、核分裂生成物（Fission Product: FP）をプラント周辺に放出しないということがある。この要求を満たす第 1 の条件は、FP を燃料被覆内に閉じ込めておくということである。しかし、燃料の製造技術および品質改良技術が向上したとはいえ、現実にはピンホールなどが存在する可能性もあり、また、何らかの原因で燃料の被覆が破損する可能性がある。したがって、このようなピンホール、破損が生じた場合には、それらが拡大しないように対策を講ずるとともに、できるだけ早い時期に健全な燃料と交換することが必要となる。そのためには、燃料破損（Fuel Failure）が生じたときに、それを検出する燃料破損検出（FFD: Fuel Failure Detection）とその破損がどの燃料で発生したかを検出する破損燃料の位置決め（Failed Fuel Detection and Location: FFDL）が必要となる。

高速炉では、燃料ピンの間隔が狭い上、線出力密度が大きいので、被覆管の表面温度が高い。したがって、燃料の破損は冷却剤流路の閉塞を招き、その部分に局所的な温度上昇が起こり、隣の燃料の破損をつぎつぎに引き起こす、いわゆる破損の伝播のおそれがある[24]。そのため、高速炉では燃料破損の早期検出が非常に重要である。

また、FFDL で最も一般的なのが原子炉停止後に行う SHIPPING 法と呼ばれるもの

であるが、この FFDL 操作時の燃料破損で放出される FP ガスによる被曝の低減、および環境への放出の抑止という観点から、FFDL を原子炉運転中にオンラインで行う手法が望まれている。また、オンラインで FFDL を行う場合、燃料破損検出後に FFDL を行う間、破損の伝播を防ぐために炉出力を落とす必要があり、原子炉の稼働率という観点から、FFDL においても早期検出が非常に重要となる。

このオンラインの FFDL 手法の一つに、タギング法と呼ばれるものがある。タギング法は、タグガスと呼ばれる Kr、Xe ガス（いずれも FP ガスとは異なる安定同位体）をあらかじめ燃料集合体ごとに同位体組成比の変え燃料ピンの中に封入しておき、燃料破損時にカバーガス中に漏洩したタグガスを濃縮分離し、これを質量分析することにより、破損燃料の同定を行う方法である。しかし、この濃縮分離工程（12 時間程度）に時間がかかるために応答は遅い。

ここで、タギング法において、カバーガス中に漏洩したタグガスを、濃縮分離し質量分析にかけるのではなく、高感度・高元素選択性をもつ RIMS により直接測定する手法（RIMS-FFDL）を提案する。RIMS-FFDL の概念図を図 3-1 に示す。この手法は、濃縮分離工程を省くことができるため、測定時間を大幅に短縮することができ、従来行われていた種々の手法では成し得なかった、高感度・高速応答性・高 S/N 比・オンライン分析といった性能を併せ持つ唯一の手法といえる。本手法と従来行われていた種々の手法との性能比較したものを表 3-1 に示す。種々の手法の詳細については Appendix B を参照されたい。

表 3-1 種々の FFD 及び FFDL の性能比較

	Delayed Neutron	Precipitator	β - γ rays Measuring Technique	Shipping Method	RIMS-FFDL
Sensitivity	×	○			○
S/N Ratio			×		○
Rapidity	○	×		×	○
FFDL	×	×	×	○	○

以上のように、RIMS-FFDL は、高速炉における高感度かつ高速応答の FFDL 手法と言え、原子炉運転稼働率の向上に貢献し、さらに、FFDL 操作時の作業員の被曝低減に大きな役割を果たすことが期待できる。また、従来の放射線計測手法とは全く異

なる計測原理を持つため、これらと相捕的な計測を行うことで、より高精度、高信頼性を持った高速炉の安全計装系の構築が期待できる。

本章では、RIMS による気体分析の原子力計測技術への適用例として、RIMS-FFDL を取りあげ、その有用性を実証する。

3.3 実験体系

原子力計測技術へ適用するのに最適な RIMS 気体分析システムの設計のため、基礎実験による気体分析性能の評価を行う。基礎実験の実験体系を図 3-2 に示す。本実験システムの基本構成は、共鳴イオン化用レーザーシステム、質量分析器、計測系及び気体試料導入系から成る。なお、本章の実験では、東京大学工学部付属原子力工学研究施設に併設された高速中性子科学研究設備の RIMS システムを用いている。

a) 共鳴イオン化用レーザーシステム

本実験では、共鳴イオン化用波長可変レーザーとして、Nd:YAG レーザー励起色素レーザーの第 2 次高調波 (SHG) を用いている。

励起用に用いている Nd:YAG レーザーとは、YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)結晶に活性媒体となる不純物イオンとして Nd^{3+} イオンをドロップした固体レーザーで、 Nd^{3+} イオンは、結晶格子中のイットリウムイオンと置き換わる。その基本波の波長は 1064 nm である。本システムでは、Spectra Physics 社の GCR-150-10 を用いており、Q スイッチパルスモードで、繰り返し周波数は 10Hz である。主に第 3 次高調波 (355nm) を用い、その出力は 150 mJ/pulse である。パルス幅は 10 nsec、レーザーのビーム径は約 10 mm、線幅は 0.1 cm^{-1} 以下である。

色素レーザーは液体レーザーであり、代表的な波長可変レーザーである。レーザー利得媒体として種々の色素を利用することにより、発振可能な波長領域を変えることができる。色素を励起するときの準位は発振線の上準位より高くする必要があるため、励起レーザーの波長より長波長の光しか発振できない。本システムでは、LAMBDA PHYSIK 社の SCAN MATE 1E を用いている。色素レーザーの出力効率励起用レーザーである Nd:YAG レーザーの約 10%であり、さらに 10%の出力効率で第 2 次高調波発生結晶 (SHG) を用いて高調波を発生することができる。色素として Coumarin-500

(発振可能波長域、495-550 nm) を使用し、SHG 使用時で第 2 次高調波の発振可能波長域が 248-275 nm、線幅は 8.2 GHz (0.27 cm^{-1})、出力は 1 mJ 程度である。

b) 質量分析器

本システムでは、質量分析器として、パルスレーザーイオン源との相性が良く、他元素（質量数）同時測定が可能な飛行時間型（Time-Of-Flight: TOF）質量分析器(Mass Spectrometer: MS)を用いている。TOF-MS は基本的には、イオン加速領域、自由飛行領域、イオン検出器から構成される。ここで測定原理を簡単に述べるが、まず、生成されたイオンはイオン加速領域に於いて、その加速電圧に相当するエネルギー (qV) まで加速される。

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3-21)$$

ここで、 q はイオンの電荷量、 V は加速電圧、 m はイオン質量、 v は加速後のイオン速度であり、上式を書き換えると次のような関係が得られる。

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \quad (3-22)$$

自由飛行領域では、この速度で等速度運動するため、この領域での飛行時間を測定することで速度が求まり、質量を求めることができる。

本システムでは、R. M. Jordan 社製の反射型 TOF-MS を用いている。本 TOF-MS の電極構造を図 3-3、外観図を図 3-4 に示す。また各電極への印加電圧を表 3-2 に示す。このタイプの TOF-MS は上述の、イオン加速領域、自由飛行領域（往路）に加え、イオン反射領域、復路の自由飛行領域及びイオン検出器から構成される。本装置における自由飛行領域の長さが 1m である。

表 3-2 TOF-MS 電極への印加電圧

Electrode	VA1	VA2	VR1	VR2
Voltage [V]	4000	3000	3000	4000

イオン加速に 2 段階加速を行いその加速電圧を調節することで、初期イオン位置のばらつきによるイオン飛行時間の広がりを抑えることができる。これを定性的に説明すると、イオン検出器から遠くでイオン化されるものは、通常飛行距離が長いために

長い飛行時間を要するが、より長く加速領域を通過するため、自由飛行空間での飛行速度が速くなり飛行時間が短くなるが、イオン検出器の近くでイオン化されるものは、その逆で飛行時間が長くなるので、これを利用し2段階の加速電圧をうまく調節することで飛行時間の広がりを抑えることができる。

さらに反射型 TOF-MS では、通常イオン減速領域とイオン反射領域に分かれており、この領域に於いて、イオンの初期速度分布による飛行時間の広がりを抑えることができる[20]。これは初期速度の速いイオンは反射領域の奥深くまで侵入することで飛行時間が長くなり、逆に遅いイオンは飛行時間が短くなるため、これを利用しイオン減速領域および反射領域への印加電圧をうまく調節することで飛行時間の広がりを抑えることができる。

また、TOF-MS のイオン検出器にはタイミング測定を行うため応答速度の速いものが必要となる。そこで、高速応答のイオン検出器であるマイクロチャンネルプレート (Microchannel Plate: MCP) が主に用いられている。本装置においても、Galileo 社製の2枚重ねタイプの MCP が用いられている。

排気系として、イオン化チャンバおよびフライトチューブに各々1台のターボ分子ポンプが連結され、イオン化チャンバ内を 10^{-5} Torr 以下、フライトチューブ内を 10^{-7} Torr 以下の高真空に保つことができる。イオン化チャンバ内の真空度をモニターするために電離真空系が用いられている。

c) 計測系

レーザーに関する測定器としては、パワーメーターがある。レーザー出力はパワーメーターを用いて、実験中に適時測定する。レーザーの波長は色素レーザーの制御用コンピュータにより制御できる。

質量スペクトルを得るための信号処理にはデジタルオシロスコープ (Digital Storage Oscilloscope: DSO、Sony Tektronics 社製、TDS-420A: 200 MHz、100 MS/s) を用いている。YAG レーザーの Q スイッチ信号をトリガー信号とし、MCP からの信号を 50Ω 終端し DSO に入力することで質量スペクトル計測を行う。DSO により測定された波形データは解析を行うために、GPIB インターフェースを通してコンピュータに送られる。取得したデータを後にコンピュータで解析することにより、オフラインのパルスモードでの計測を行うこともできる。

d) 気体試料導入系

気体試料導入系の外観図を図 3-5 に示す。気体試料導入系は微量流量調整バルブ 2 個、ストップバルブ 3 個、フロー用ストップバルブ 1 個からなり、2 個の微量流量調整バルブにより、導入試料ガス流量の粗調整及び微調整を行うことで、イオン化チャンバ内の圧力を一定値 (3×10^{-5} Torr) に保ち、定常的に気体試料を導入できる。また、気体試料交換時には、Ar ガスを配管内及びバルブにフローし残留気体を排出する。このとき、2 個の微量流量調節バルブ間の残留気体の効率的な排出のため、フロー用ストップバルブが取り付けられている。

3.4 性能評価

ここでは、RIMS システムの性能評価として、基礎実験を通して基本性能である検出限界濃度の評価を主として行う。基礎実験としては、一原子分子気体である希ガスの Xe と Kr について、イオン収量のレーザー波長依存性及び出力依存性を調べた。

3.4.1 Xe に対する基礎実験

Xe に対する基礎実験では、試料ガスとして天然の Xe と Ar の混合ガス (Xe: 0.1%) を用いる。また、ここで用いた共鳴イオン化スキームとしては、図 3-6 に示すように、単色のレーザーで実行可能な (2+1) 光子イオン化スキーム ($5p^6[0] \rightarrow 5p^56p [5/2]_2$ 、256.015 nm) [21]を用いた。得られる質量スペクトルの例を図 3-7 に示す (測定時間 10 秒)。この質量スペクトルのピーク面積が各同位体のイオン収量に対応する。各同位体のピーク面積より得られた Xe の同位体組成を表 3-3 に示すが、文献値と誤差の範囲内で一致していることから、本システムの Xe 同位体組成分析における定量性を確認できた。さらに測定時間 10 秒で同位体組成が 0.1%以下である ^{124}Xe 及び ^{126}Xe も測定できていることがわかる。

表 3-3 RIMS により得られた天然 Xe、Ar 混合ガス中の Xe 同位体組成

Mass Number	Experimental Abundance [%]	Reference Abundance [%]
124	0.081 ± 0.022	0.096
126	0.086 ± 0.021	0.090

128	1.94	±	0.09	1.92
129	26.8	±	0.5	26.4
130	4.2	±	0.1	4.1
131	21.4	±	0.4	21.2
132	26.5	±	0.5	26.9
134	10.5	±	0.2	10.4
136	8.7	±	0.2	8.9

Xe イオン収量のレーザー波長依存性を図 3-8 に示す。2 光子吸収遷移 $5p^6[0] \rightarrow 5p^56p[5/2]_2$ に対応する 256.015 nm にピークを持つことがわかる。同位体によって共鳴イオン化波長がシフトする同位体シフト効果は、Xe の同位体シフト量がレーザーの線幅に比べ十分小さく無視できる。これは測定された同位体組成が文献値と一致していることから確認できる。一般に、Xe、Kr を含む 3d 系以上 4f 系以下の中元素では同位体シフトは非常に小さい。

Xe イオン収量のレーザー出力依存性を図 3-9 に示す。第 2 章でも述べたように、共鳴イオン化過程はレート方程式を用いることで表現できる。ここでは、単純化するため自然放出の項を無視し（つまり励起準位の寿命がレーザーのパルス幅に比べて十分長い）、3 準位系で(2+1)光子イオン化スキームを考えるとレート方程式は次のようになる[6]。

$$\begin{aligned}\frac{dn_0}{dt} &= -R(n_0 - n_1) \\ \frac{dn_1}{dt} &= R(n_0 - n_1) - \Gamma_I n_1\end{aligned}\tag{3-23}$$

ここで、 n_0 、 n_1 は基底・励起準位の存在確率、 R は 2 光子共鳴励起及び誘導放出の割合、 Γ_I は励起準位からのイオン化率であり、レーザー光子束、つまりレーザー強度を I とすると、 $R \propto I^2$ 、 $\Gamma_I \propto I$ の関係がある。時刻がレーザーパルス幅 τ でのイオン化率 ($P_I = 1 - n_0 - n_1$) を初期条件 $n_0=1$ 、 $n_1=P_I=0$ で解くと次式のようなになる。

$$P_I = 1 - \frac{\Gamma_I R}{2J} \left[\frac{\exp(-\beta_1 \tau)}{\beta_1} - \frac{\exp(-\beta_2 \tau)}{\beta_2} \right]\tag{3-24}$$

ここで、

$$J = \sqrt{R^2 + \frac{\Gamma_I^2}{4}}, \quad \beta_1 = R + \frac{\Gamma_I}{2} - J, \quad \beta_2 = R + \frac{\Gamma_I}{2} + J\tag{3-25}$$

である。図 3-9 において実線は式(3-4)を実験値に fitting したものである。この出力範囲では共鳴イオン化は飽和しておらず、共鳴イオン化率は出力を上げることで約 1.7 倍向上することがわかる。

レーザー出力が $3.1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ において、実際に MCP によりレーザー1 パルス当たりで検出される Xe イオン収量の Xe 同位体濃度に対する依存性をとったものを図 3-10 に示す。Xe 同位体濃度と検出イオン収量の間には良い直線性が見られる。検出限界濃度を MCP によりイオン 1 個を検出できる最低の Xe 濃度と定義すると、図 3-10 の結果を内挿することにより 0.18 ppm と見積もることができる。

3.4.2 Kr に対する基礎実験

Kr に対する基礎実験でも Xe の時と同様、試料ガスとして天然の Kr と Ar の混合ガス (Kr: 1%) を用いる。また、ここで用いた共鳴イオン化スキームとしては、図 3-11 に示すような (2+1) 光子イオン化スキーム ($4p^6 \text{ }^1\text{S}_0 \rightarrow 4p^5 5p [5/2]_2$, 216.599 nm) [22] を用いた。得られる質量スペクトルの例を図 3-12 に示す (測定時間 10 秒)。各同位体のピーク面積より得られた Kr の同位体組成を表 3-4 に示すが、文献値と誤差の範囲内で一致していることから、Kr に対しても同位体組成分析における定量性を確認できた。

表 3-4 RIMS により得られた天然 Kr、Ar 混合ガス中の Kr 同位体組成

Mass Number	Experimental Abundance [%]	Reference Abundance [%]
78	0.316 ± 0.043	0.356
80	2.35 ± 0.08	2.27
82	11.7 ± 0.2	11.6
83	11.5 ± 0.2	11.5
84	56.7 ± 0.7	57.0
86	17.5 ± 0.2	17.3

Kr イオン収量のレーザー波長依存性を図 3-13 に示す。2 光子吸収遷移 $4p^6 \text{ }^1\text{S}_0 \rightarrow 4p^5 5p [5/2]_2$ に対応する 216.599 nm にピークを持つことがわかる。同位体によって共鳴イオン化波長がシフトする同位体シフト効果は、Xe 同様 Kr においても同位体シフト量がレーザーの線幅に比べ十分小さく無視できる。

Kr イオン収量のレーザー出力依存性を図 3-14 に示す。現在使用しているレーザー

システムにおいては 216.6 nm という波長での発振が非常に弱く、出力を上げることは困難であり、高出力域におけるデータが十分とは言えないが、イオン化率はおよそ 100 倍向上することが期待される。

レーザー出力が 1.2×10^{10} W/cm² において、MCP によりレーザー 1 パルス当たりで検出される Kr イオン収量の Kr 同位体濃度に対する依存性をとったものを図 3-15 に示が、Kr においても Kr 同位体濃度と検出イオン収量の間には良い直線性が見られる。検出限界濃度は図 3-15 の結果を外挿することにより 6.7 ppm と見積もることができる。

3.4.3 検出限界濃度に関する考察

Xe、Kr に対する検出限界濃度はそれぞれ 0.18、6.7 ppm/pulse と見積もられた。しかし、共鳴イオン化率の向上、共鳴イオン化領域に導入する原子数の増加、複数のレーザーパルス分のデータ蓄積等、検出イオンの総量を増やす工夫を施すことで検出限界濃度を向上することができる。共鳴イオン化率の向上はレーザー出力の増加により可能である。共鳴イオン化領域に導入する原子数の増加は、レーザーのスポット径を広げイオン化領域を拡大するか、超音速分子線バルブ (Pulsed Supersonic Valve: PSV) 等を用い、時間的・空間的に高密度にイオン化領域に試料原子を導入することで行える[23]。また、複数パルス分のデータの蓄積には時間をかけるか、レーザーの繰り返し周波数を上げることで行える。

3.5 超音速分子線バルブの利用による検出限界濃度の改善

RIMS の検出限界濃度を向上するための一つの方法として、共鳴イオン化領域に導入する原子数を増加することが挙げられる。共鳴イオン化領域に導入する原子数の増加は、レーザーのスポット径を広げイオン化領域を拡大するか、超音速分子線バルブ (Pulsed Supersonic Valve: PSV) 等を用い、時間的・空間的に高密度にイオン化領域に試料原子を導入することで行える。ここでは、気体試料導入系に PSV を利用することによる検出限界濃度の向上に関する検討を行う。

3.5.1 超音速分子線バルブ

超音速分子線バルブ (PSV) は、トリガーにより電磁バルブをパルス作動させ、超

音速分子線パルスが発生させる構造になっている。図 3-16 に本バルブの概観写真と動作原理の模式図を示す。断面が「コ」の字状の金属板の一方の面にノズルが設けられ、金属板の間に O リングを挟むことで、通常は、ノズルと開放端から供給される気体を遮断する。この金属板にパルス電流（ $\sim 5000\text{ A}$, $20\text{ }\mu\text{s}$ ）を流すと、電磁気的な反発力がパルスの誘起され、金属板が変形して、O リングとの隙間を通った気体がノズルから超音速自由噴流として噴出される。パルス幅は $\sim 60\text{ }\mu\text{sec}$ 程度で、ノズルの前方に逆ホーン型のスキマーを設置することで、超音速自由噴流のうち、ノズルからまっすぐに出てきた気体成分のみを取り出して、分子線パルスの形で共鳴イオン化領域へ導くことができる。ただし、本実験では、共鳴イオン化領域（イオン引抜き電極部）近傍の試料気体濃度を局所的に高めることが主目的であるので、スキマーは設置しなかった。

3.5.2 基礎実験及び性能評価

まず、図 3-17 に、Xe イオン収量の PSV トリガー信号に対するレーザーパルスの遅延時間依存性を示す。図には、第 2 章の式(2-14)～(2-17)で記述されるような流体力学に基づく数値計算により、分析チェンバー内に PSV で導入された気体の挙動、即ち、レーザー照射域における気体密度の時間変化をシミュレートした結果も併せて示す。イオン収量の実験結果は、遅延時間 $\sim 200\text{ }\mu\text{s}$ でパルスの立ち上がり、その後ダブルピークを形成しているが、気体密度のシミュレーション結果も、この傾向を比較的良く再現している。本来、気体密度の時間変化は、矩形パルス状になることが望ましいが、本実験システムでは、気体の進行方向を揃えるスキマーを使用していない上、PSV ノズルとレーザー照射域の距離が離れている（約 10 cm の距離）ため、分析チェンバーに放出された超音速自由噴流内で、気体原子間の速度の差が顕著に現れるようである。実際、流体力学に基づく気体挙動の数値シミュレーションにおいて、PSV ノズルとレーザー照射域が $\sim 1\text{ cm}$ 程度の距離であると矩形パルス形状が保たれ、両者の距離が離れるにつれ、ダブルピークの形成とともに、後方のピーク幅が広がっていく傾向が得られた（図 3-18）。また、図 3-17 の実験結果は、ダブルピーク後方に緩やかに尾を引いているが、真空排気系の能力が十分でないことと PSV ノズルが瞬時に閉まっていない可能性が考えられる。

次に、PSV 使用時の性能評価実験として、Xe イオン収量の試料気体中 Xe 同位体濃度に対する依存性について、PSV の使用／不使用の場合を比較した結果を、図 3-19 に示す。ここで、PSV のレーザー同期遅延時間は、Xe イオン収量が最大となる $\sim 400\text{ }\mu\text{s}$ に設定し、レーザー出力は $2.5 \times 10^{11}\text{ W/cm}^2$ である。PSV を使用した場合も、Xe 同位体濃度とイオン収量の間には良い直線性が見られ、PSV を使用しない場合に比べて、

検出限界濃度が～6 倍ほど向上していることが分かる。また、流体力学に基づく気体挙動の数値シミュレーションから、パルスピーク時の気体密度が、PSV ノズルとレーザー照射域の距離に対し、ほぼ逆二乗則に従うことが示されているので（図 3-20）、両者をできるだけ近づけた配置で、分析チェンバーの設計改良を行うことにより、さらなる検出限界濃度の向上が期待できる。

3.6 高速実験炉「常陽」にて採取された模擬試料による実証実験

本節では、RIMS-FFDL の実証実験として、実際に高速実験炉「常陽」において採取された模擬試料に対し RIMS による分析を行う。

高速実験炉「常陽」においてタギング法の基礎実験が行われているが、「常陽」でのカバーガス中のタグガス Xe 濃度は 10^{-2} ppm 程度と予想されている。現システムでは Xe に対しては 0.18 ppm/pulse という検出限界濃度が得られており、20 パルス分（2 秒）のデータ蓄積によりカバーガス中タグガス Xe を検出できる。さらに、破損燃料の位置決めには同位体組成 1% の同位体に対して 3% の精度で分析する必要があるが、このためには全 Xe 量で 10^5 個検出されることが必要となるので、 2×10^6 パルス分（56 時間）のデータ蓄積が必要である。

3.6.1 模擬試料

RIMS による FFDL の実証実験として、漏洩タグガス含有カバーガスの模擬試料に対する分析を行った。この模擬試料は、実際に高速実験炉「常陽」より採取されたカバーガスである。「常陽」において燃料破損によるタグガスの漏洩を模擬的に行うために、タグガスを封入した疑似燃料ピンを組み込み、これを意図的に破損させタグガスを漏洩させた。このタグガスが Na 冷却材を通してカバーガスへ移行、拡散した後、このタグガス含有カバーガスを模擬試料として 300 cc 採取した。疑似燃料ピン中に封入されたタグガスは数 cc、カバーガスの容積が数 m^3 であり、燃料ピンからカバーガスへのタグガスの移行率（封入したタグガスの内どれだけがカバーガス中へ移行するかの割合）を数%と仮定すると、カバーガス中に含まれる漏洩タグガス濃度は $\sim 10^{-2}$ ppm である。

また、この疑似燃料ピンに封入したタグガスの Xe 同位体組成は、天然の同位体組

成ではなく表 3-5 に示すように同位体濃縮されたものである。

表 3-5 疑似燃料ピン中に封入したタグガスの Xe 同位体組成

Mass Number	The Tag Gas	Natural
	Abundance [%]	Abundance [%]
124	1.04	0.096
126	1.44	0.090
128	4.96	1.92
129	27.05	26.4
130	3.76	4.1
131	19.48	21.2
132	24.64	26.9
134	9.56	10.4
136	8.08	8.9

3.6.2 実証実験

上述の模擬試料を用い、3.3 で述べたものと同様の実験体系において、漏洩タグガス含有カバーガス分析の実証実験を行った。ここでは、模擬試料の量に限りがあるという理由から、PSV を用いず、信頼性の高い従来の定常導入の気体導入系を用いた。この模擬試料測定により得られた質量スペクトルを図 3-21 に示す。参考のため、天然同位体組成 Xe と Ar の混合試料に対するの質量スペクトルを併せて示す。また、この模擬試料測定により得られた Xe 同位体組成、燃料ピンに封入したタグガス中 Xe 及び天然 Xe 同位体組成を表 3-6 に示し、さらに燃料ピンに封入したタグガス中 Xe 同位体組成に対する模擬試料測定により得られた Xe 同位体組成の比を同位体ごとにプロットしたものを図 3-22 に示す。この結果は、 2×10^4 パルス分（約 33 分）のデータを積算して得られたものである。図 3-22 及び表 3-6 の結果より、 ^{124}Xe 、 ^{126}Xe 及び ^{128}Xe の同位体組成が明らかに天然組成より大きく、模擬試料を測定して得られた Xe 同位体組成が燃料ピン中に封入されたタグガス中 Xe 同位体組成と誤差の範囲内で一致することから、燃料ピンよりカバーガス中に漏洩したタグガスを RIMS により検出できたと言える。

以上により、RIMS-FFDL の原理実証に成功したと言え、RIMS の原子力計測技術への適用をはじめて実証することに成功したと言える。また、実用化に向けて、測定時

間短縮及び測定精度向上が必要であり、このために、さらなる検出限界濃度の向上が望まれる

表 3-6 疑似試料測定により得られたタグガスの Xe 同位体組成

Mass Number	The Cover Gas Abundance [%]			The Tag Gas Abundance [%]	Natural Abundance [%]
124	1.12	±	0.09	1.04	0.096
126	1.47	±	0.10	1.44	0.090
128	5.06	±	0.16	4.96	1.92
129	26.79	±	0.40	27.05	26.4
130	3.84	±	0.15	3.76	4.1
131	19.56	±	0.33	19.48	21.2
132	24.31	±	0.38	24.64	26.9
134	9.59	±	0.22	9.56	10.4
136	8.26	±	0.21	8.08	8.9

3.7 まとめ

RIMS による気体分析の基本性能である検出限界濃度について、希ガスである Xe、Kr について評価したところ、それぞれ 0.18、6.7 ppm/pulse と見積もられた。

また、PSV の使用による検出限界濃度の改善について検討した結果、PSV の使用により、現状システムでも 6 倍、最適なシステム設計によりそれ以上の検出限界濃度の向上が可能であると結論付けられた。

実際に高速実験炉「常陽」において採取された模擬漏洩タグガス含有カバーガス試料に対し RIMS による分析を行った結果、得られた Xe 同位体組成があらかじめ燃料ピン中に封入されたタグガス中 Xe 同位体組成と誤差の範囲内で一致し、約 30 分の測定時間でカバーガスへの漏洩タグガスを RIMS により検出できることが示せ、RIMS-FFDL の原理実証に成功したと言える。RIMS-FFDL は、高速炉における高感度かつ高速応答の FFDL 手法と言え、原子炉運転稼働率の向上に貢献し、さらに、FFDL 操作時の作業員の被曝低減に大きな役割を果たすことが期待できる。

以上により、共鳴イオン化質量分析法の原子力計測技術への適用をはじめて実証することに成功したと言える。

今後の課題として、検出限界濃度の向上が挙げられるが、具体的には、実際にタグ

ガス法が採用されている高速増殖原型炉「もんじゅ」への適用を想定し、「もんじゅ」でのカバーガス中タグガス濃度 0.1 ppb 程度が目標となる検出限界濃度と言え、最低 2 桁の検出限界濃度向上が必要となるが、PSV の使用、高出力・高繰り返し率レーザーの使用等によりまだ十分改善の余地がある。また、実用化に向けた課題として、半導体レーザーのような運転性の高いレーザーを用いたシステムの構築が必要である。

本章で述べた RIMS-FFDL に関する研究は、核燃料サイクル開発機構との共同研究であり、核燃料サイクル開発機構におけるプロトタイプ RIMS-FFDL システムの設計には、本論文で得られた知見が活用されており、10 数分の測定時間で ppt レベルの Xe の検出に成功している。

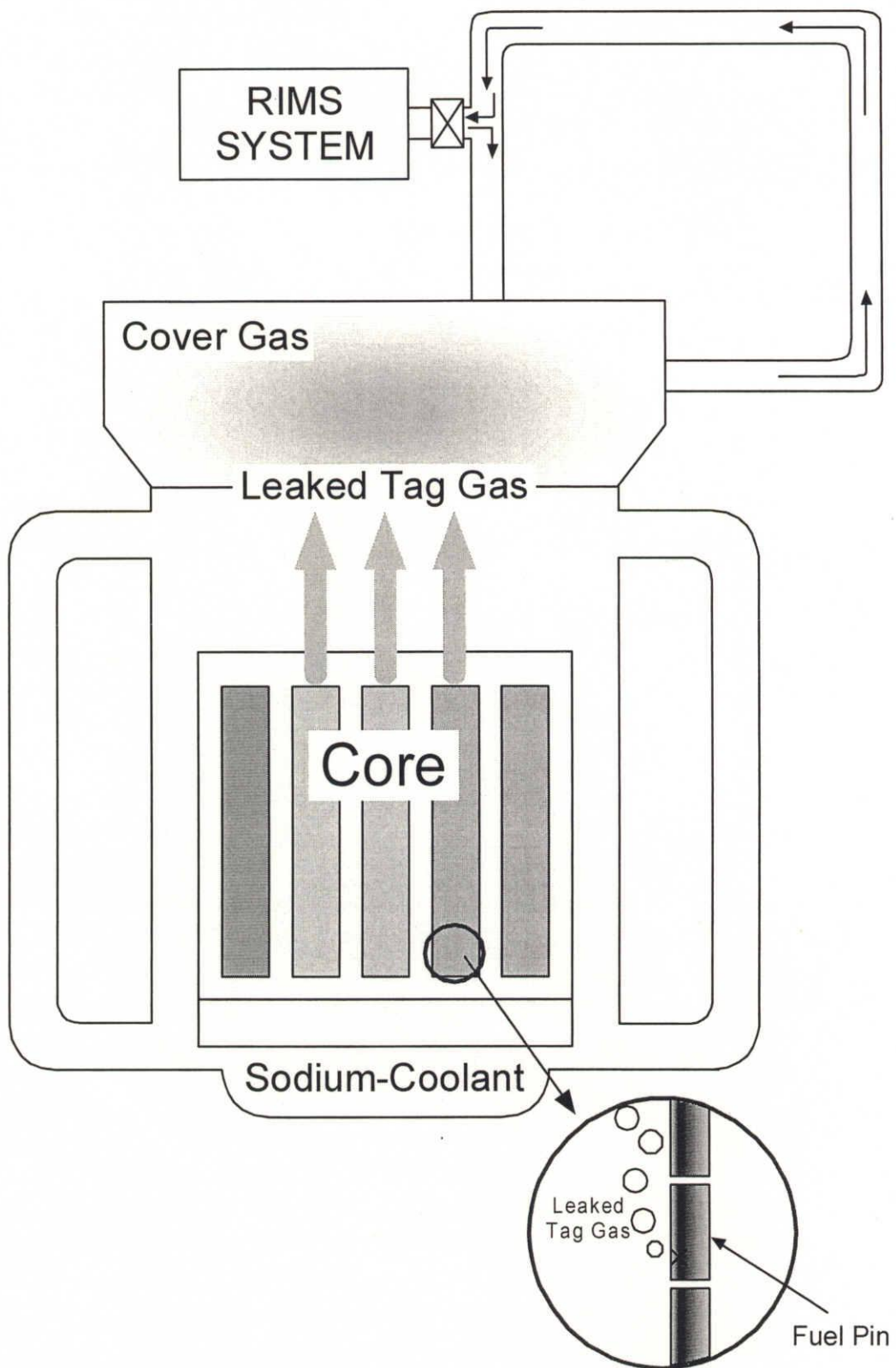


図 3-1 RIMS-FFDL の概念図

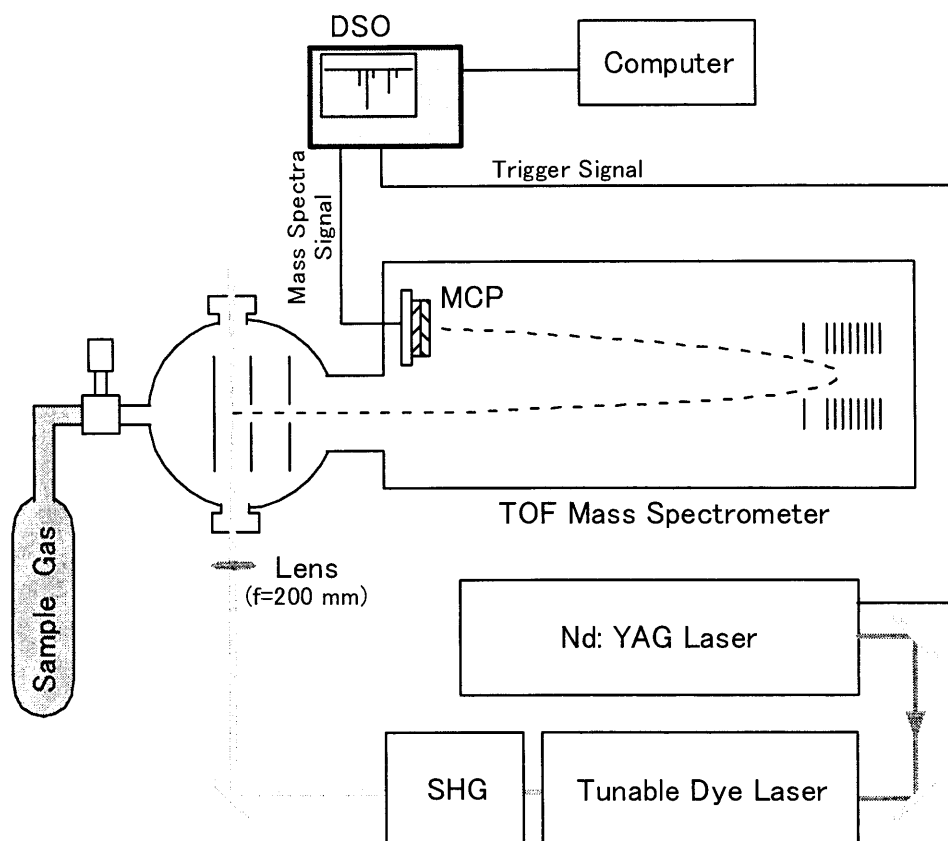


図 3-2 RIMS 実験体系

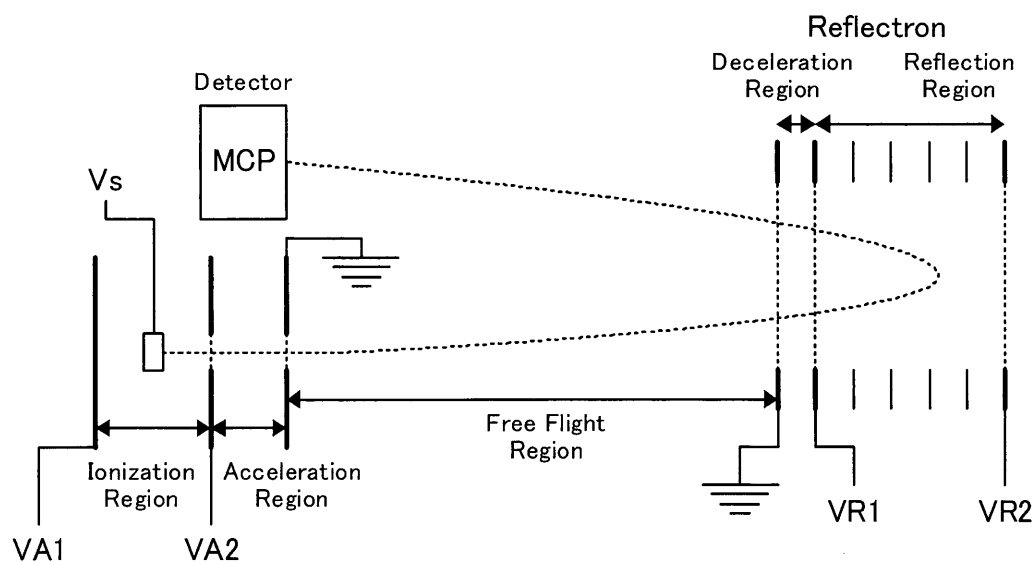


図 3-3 反射型 TOF-MS の電極構造

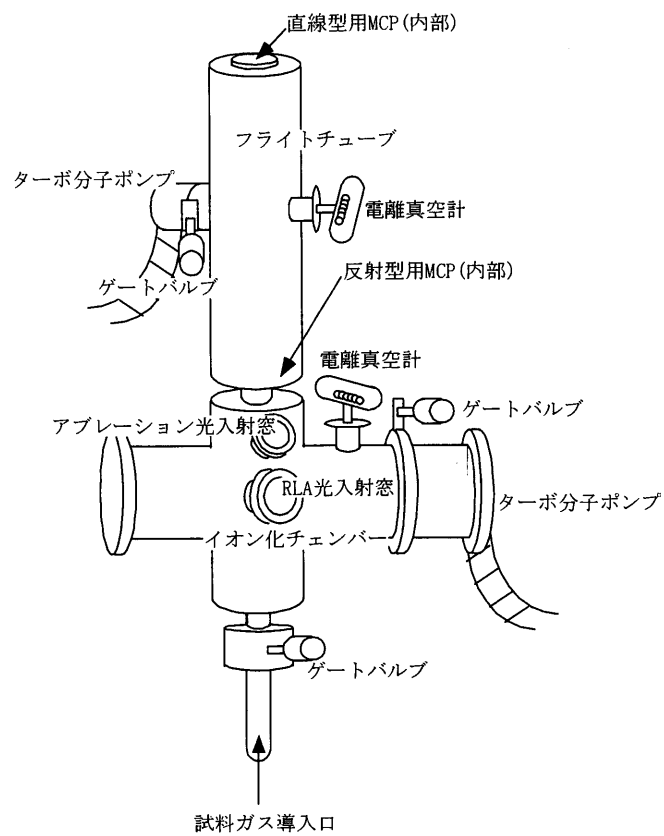


図 3-4 反射型 TOF-MS の外観図

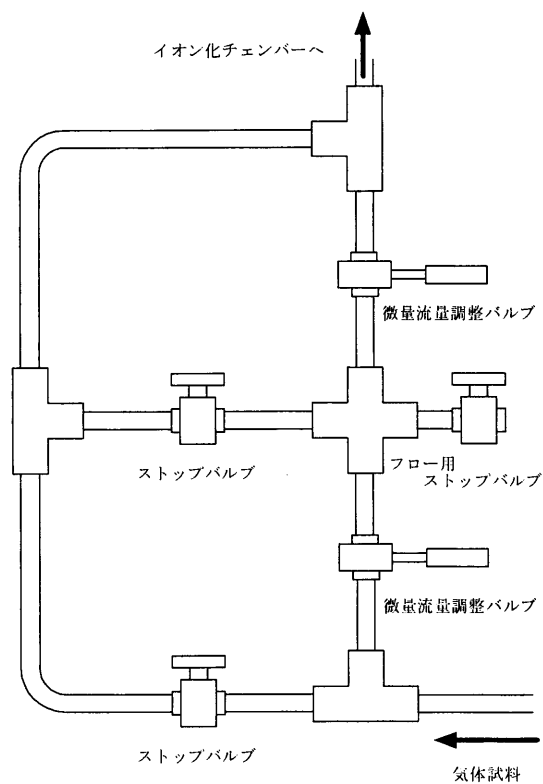


図 3-5 気体試料導入系

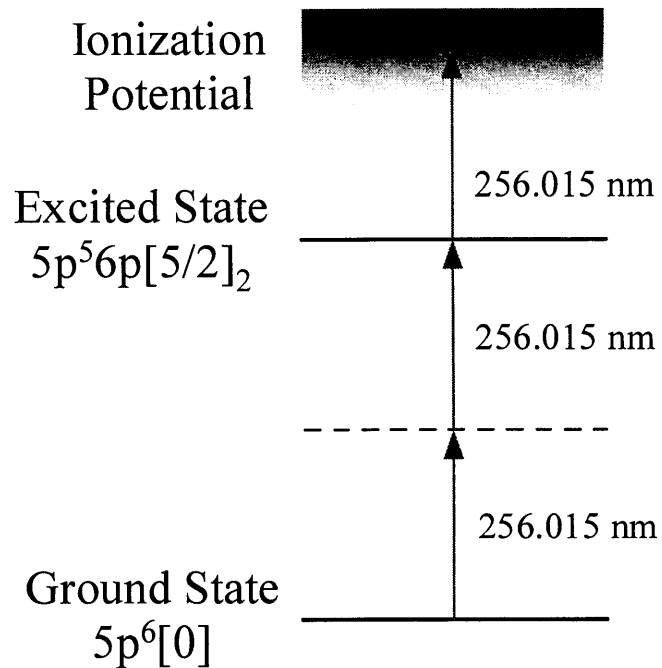


図 3-6 Xe の(2+1)光子共鳴イオン化スキーム

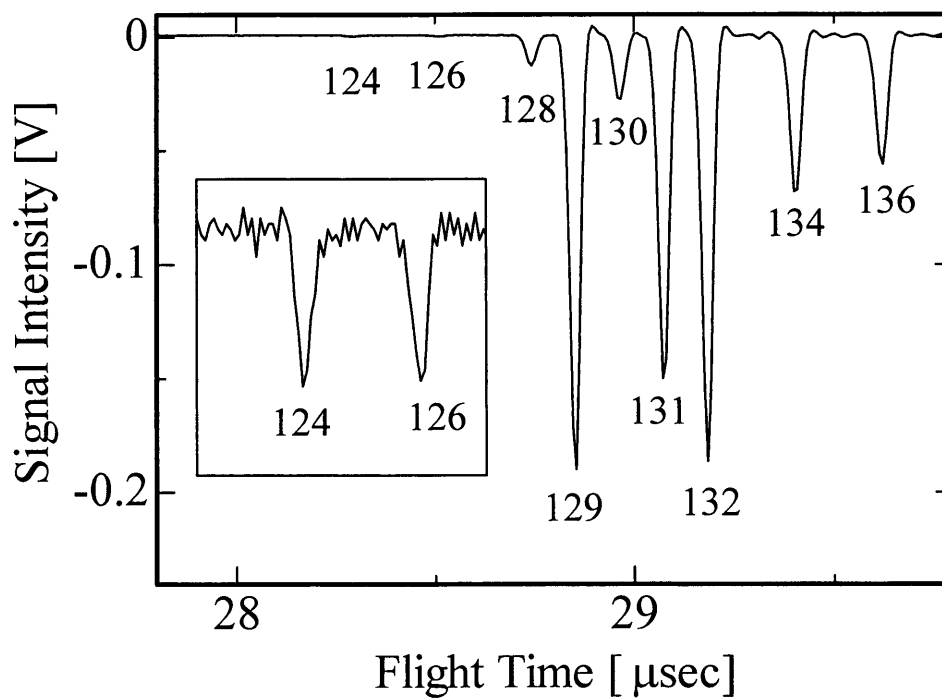


図 3-7 天然 Xe, Ar 混合ガス中の Xe の質量スペクトル

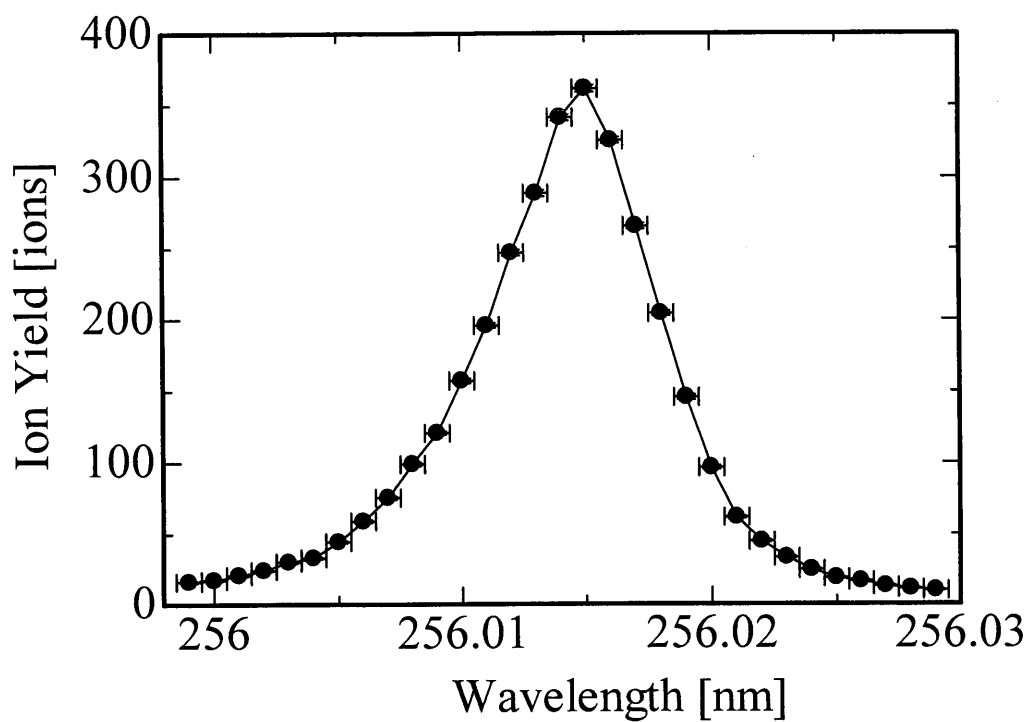


図 3-8 Xe イオン収量のレーザー波長依存性

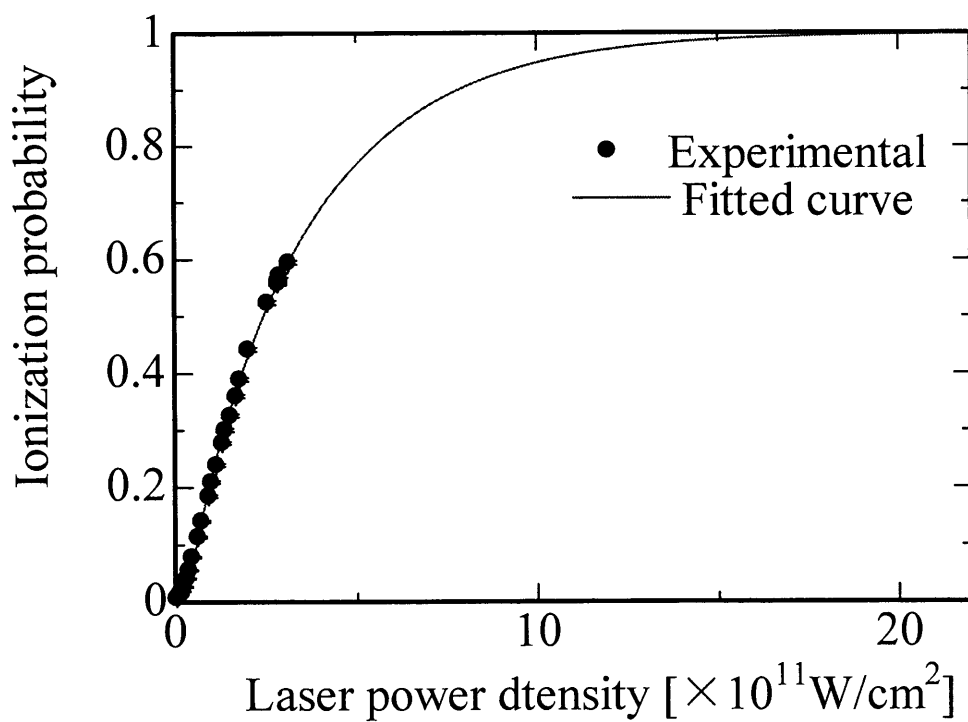


図 3-9 Xe イオン収量のレーザー出力依存性

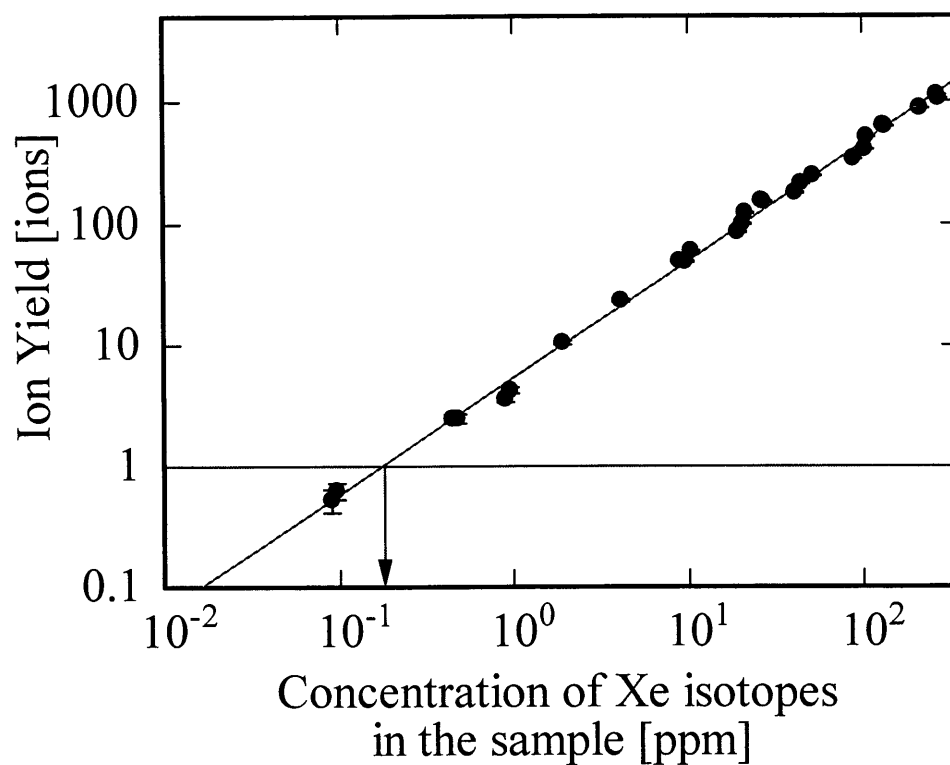


図 3-10 検出 Xe イオン収量の Xe 同位体濃度依存性

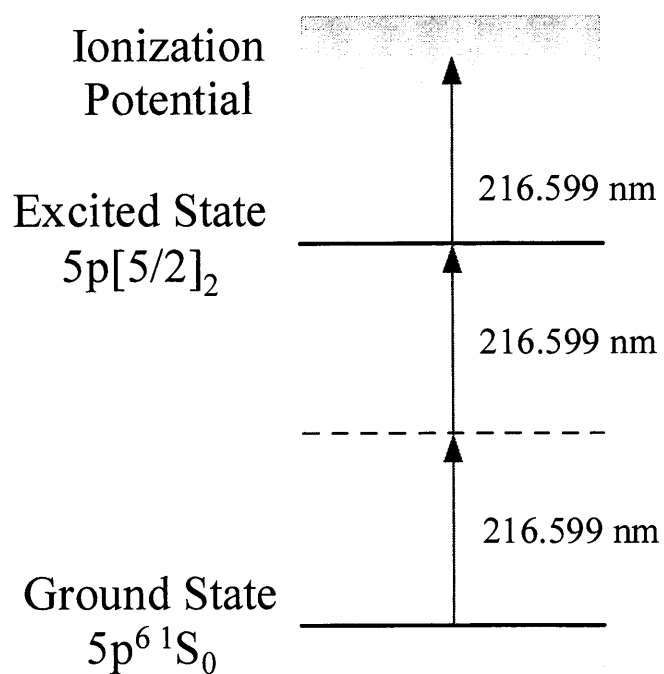


図 3-11 Kr の(2+1)光子共鳴イオン化スキーム

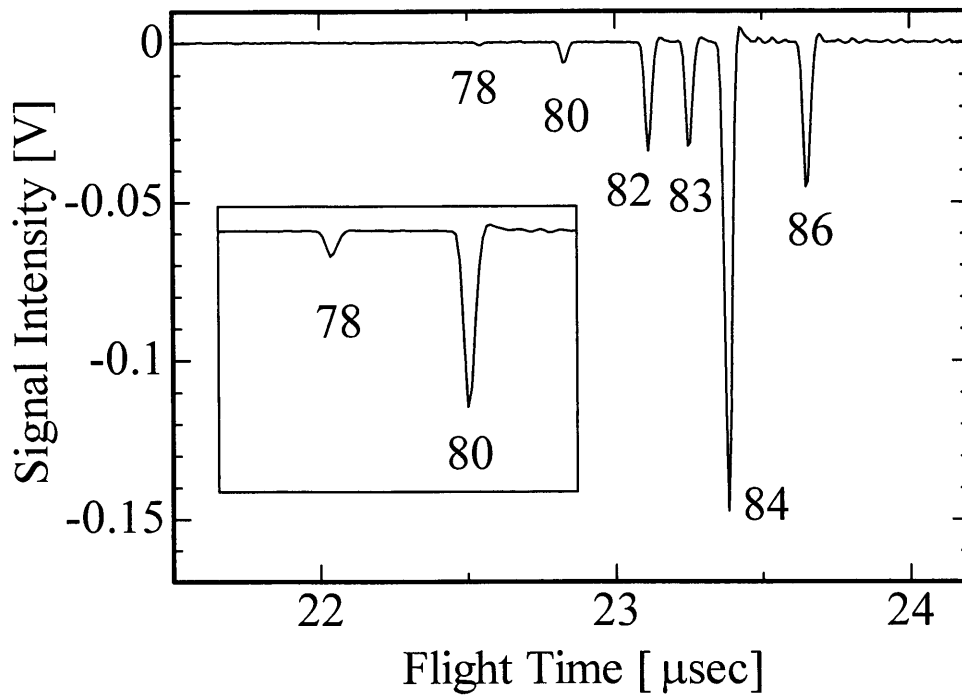


図 3-12 天然 Kr, Ar 混合ガス中の Kr の質量スペクトル

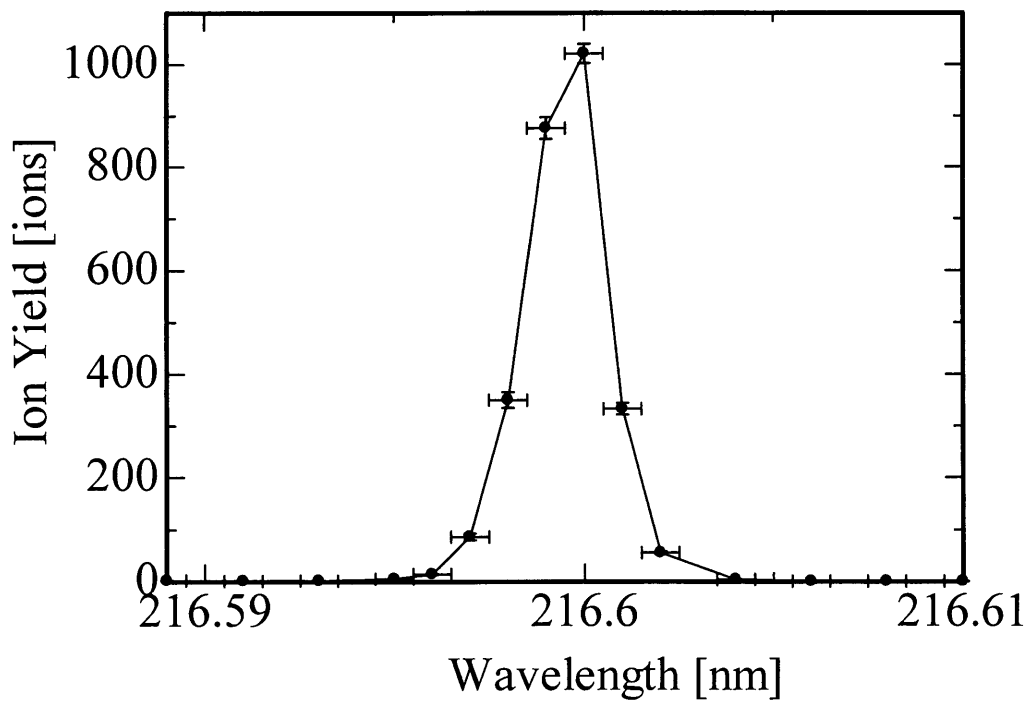


図 3-13 Kr イオン収量のレーザー波長依存性

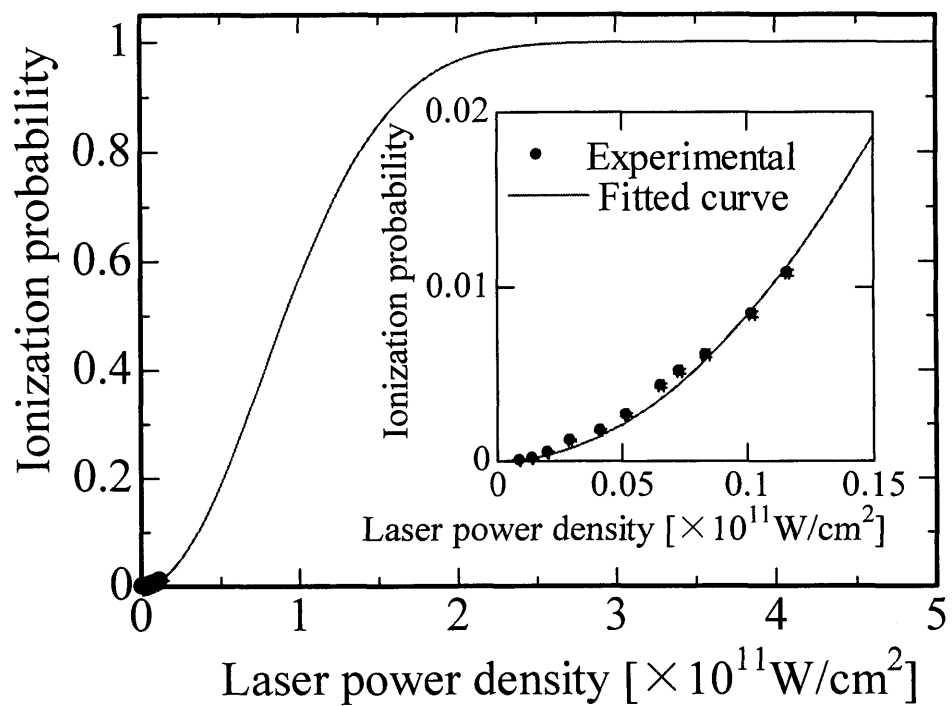


図 3-14 Kr イオン収量のレーザー出力依存性

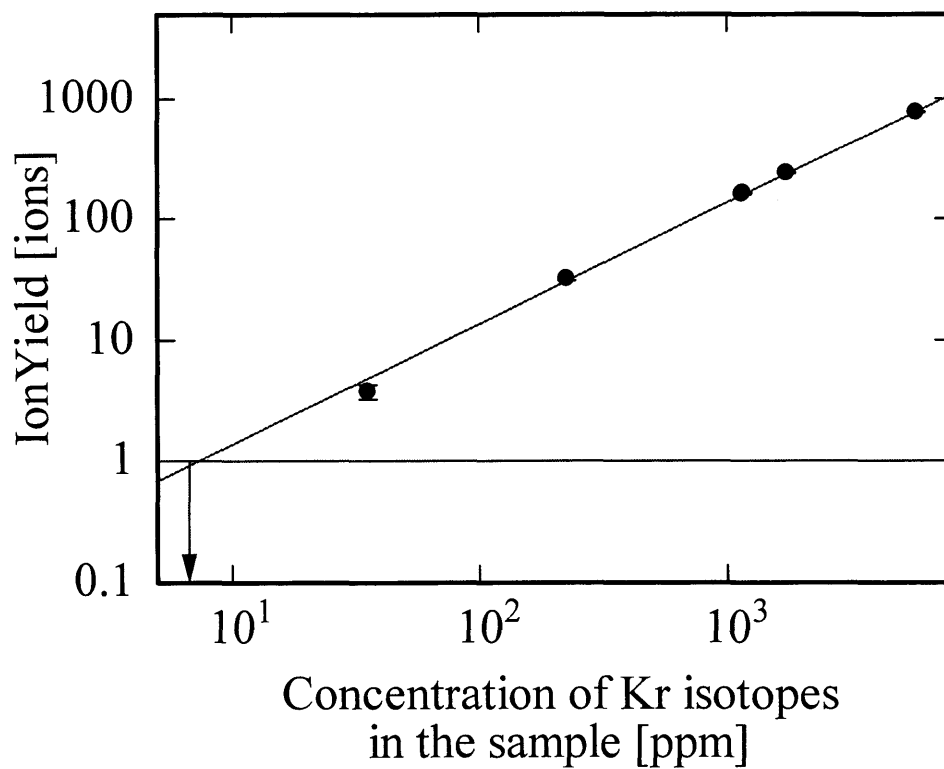


図 3-15 検出 Kr イオン収量の Kr 同位体濃度依存性

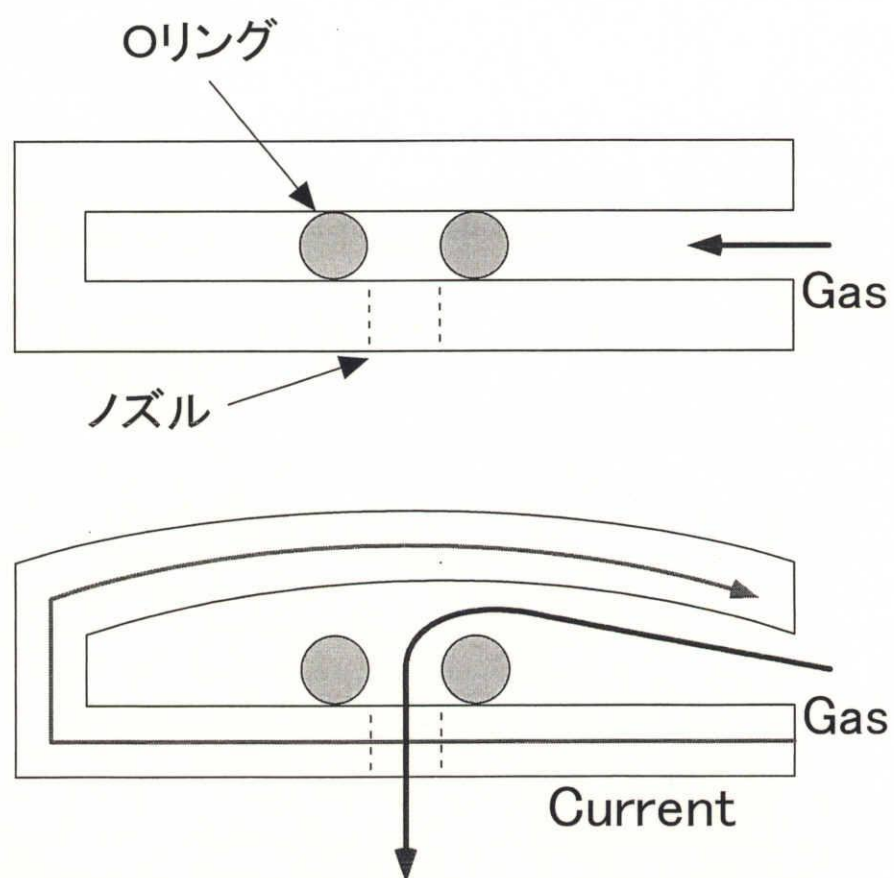
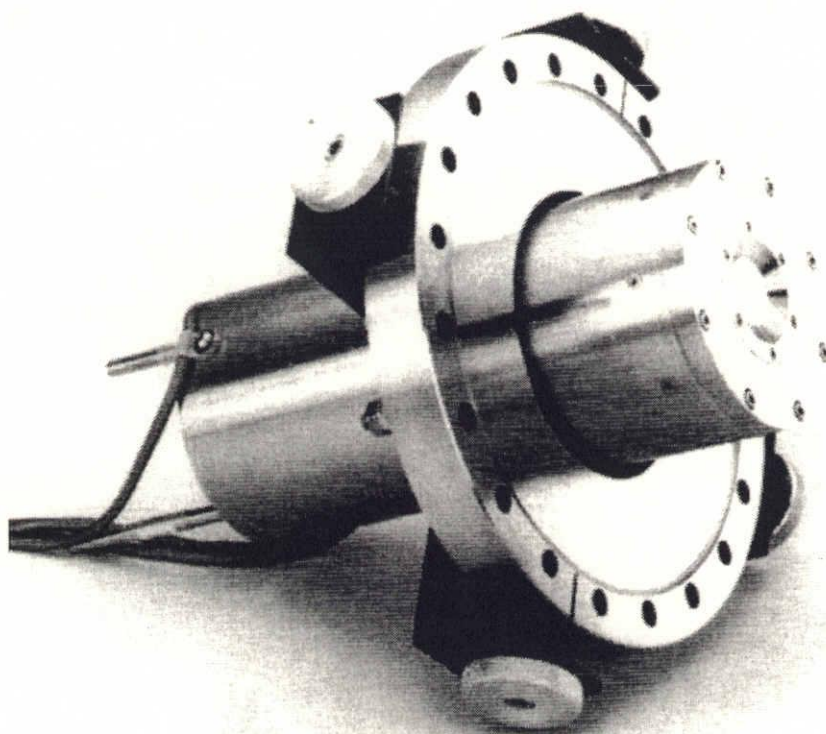


図 3-16 超音速分子線バルブの概観写真（上）と動作原理（下）

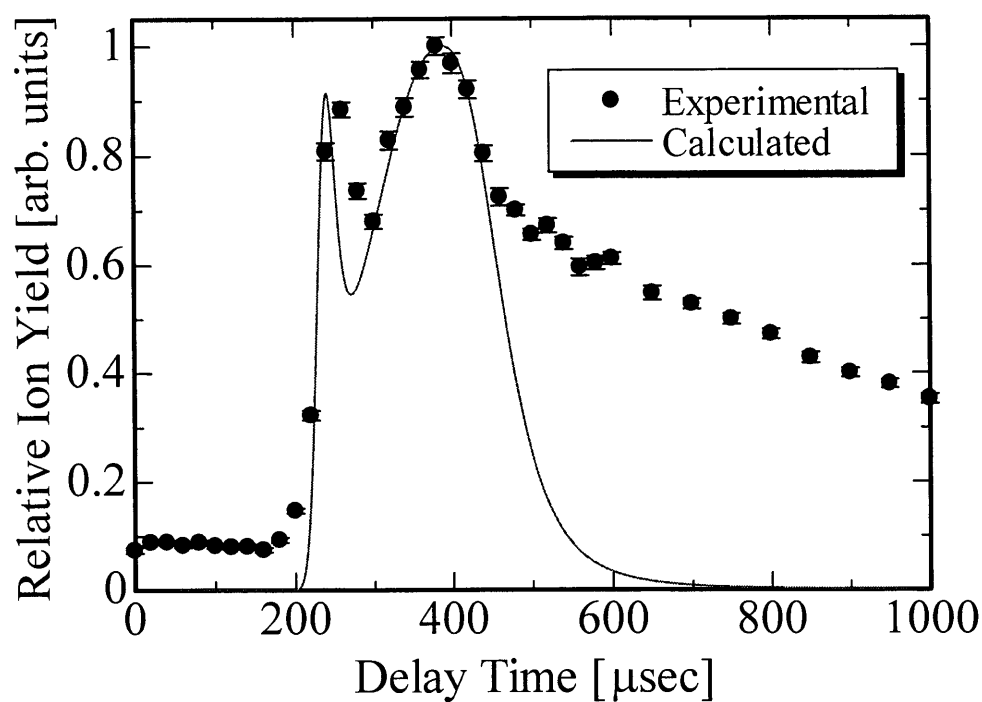


図 3-17 Xe イオン収量の PSV トリガー信号に対するレーザーパルスの遅延時間依存性

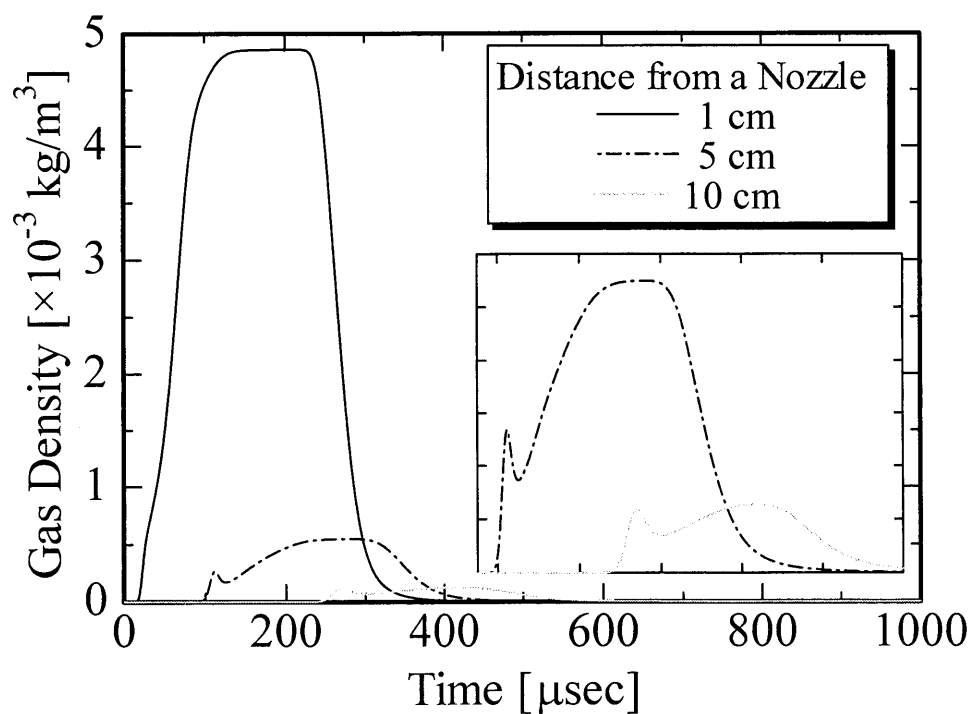


図 3-18 ノズルから 1、5、10 cm の地点における試料ガス濃度の時間変化

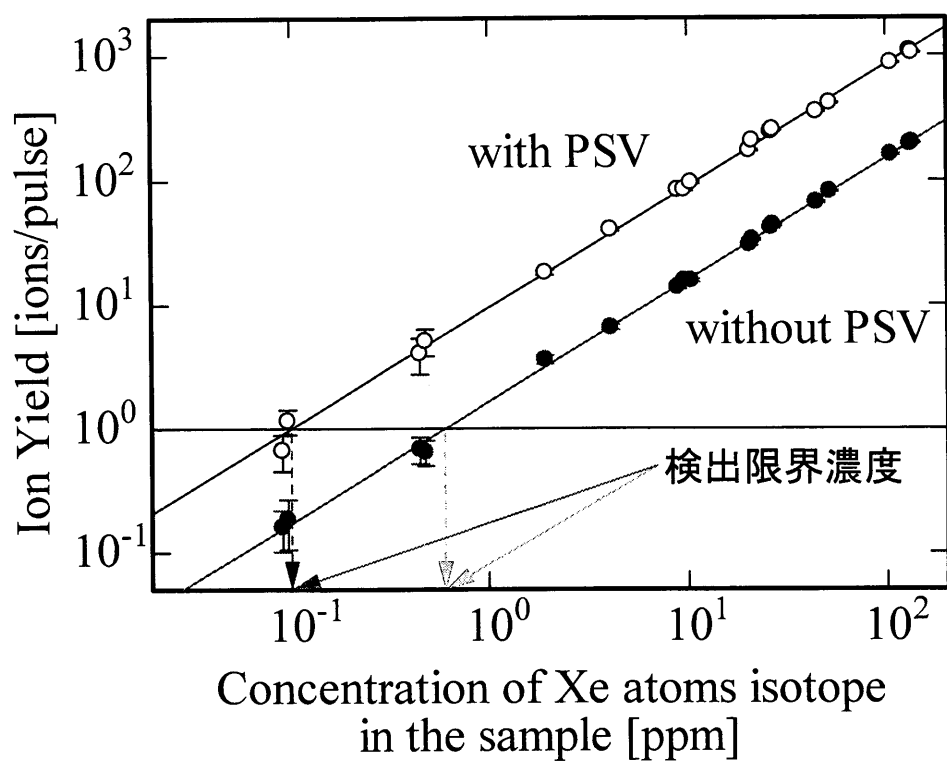


図 3-19 Xe イオン収量の試料気体中 Xe 同位体濃度依存性

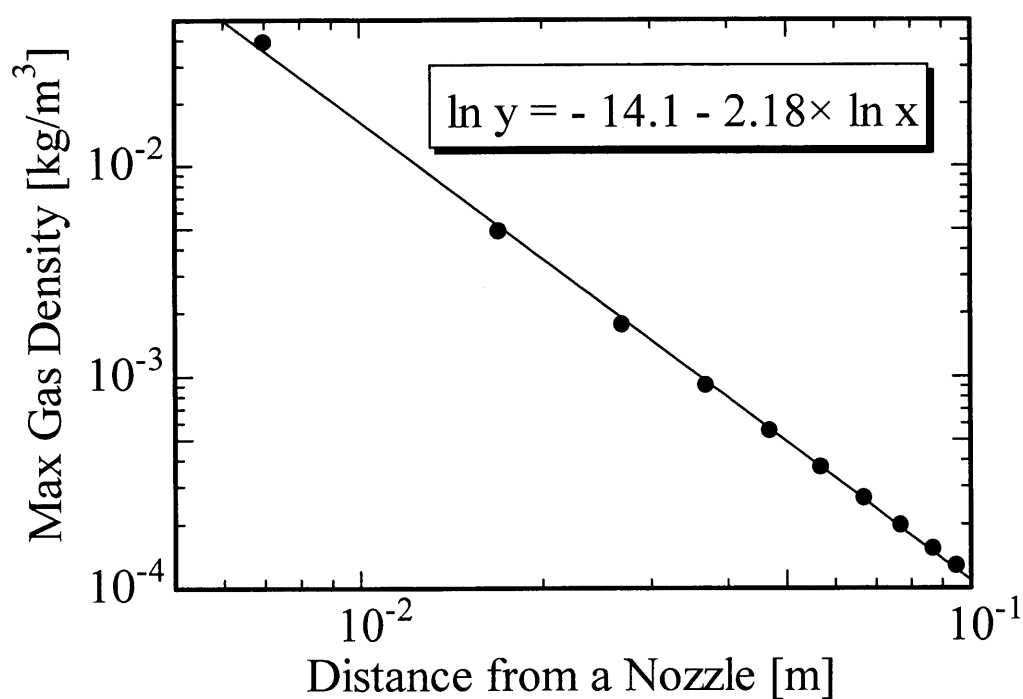


図 3-20 試料ガスのピーク濃度の PSV ノズルレーザー照射域間距離に対する依存性

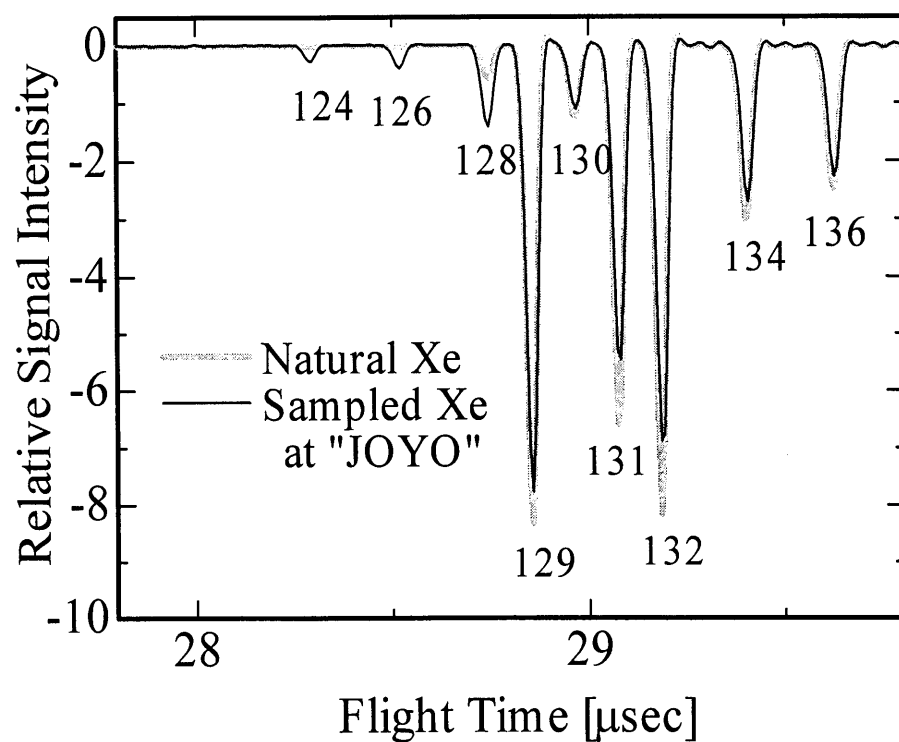


図 3-21 模擬試料測定により得られた Xe 質量スペクトル

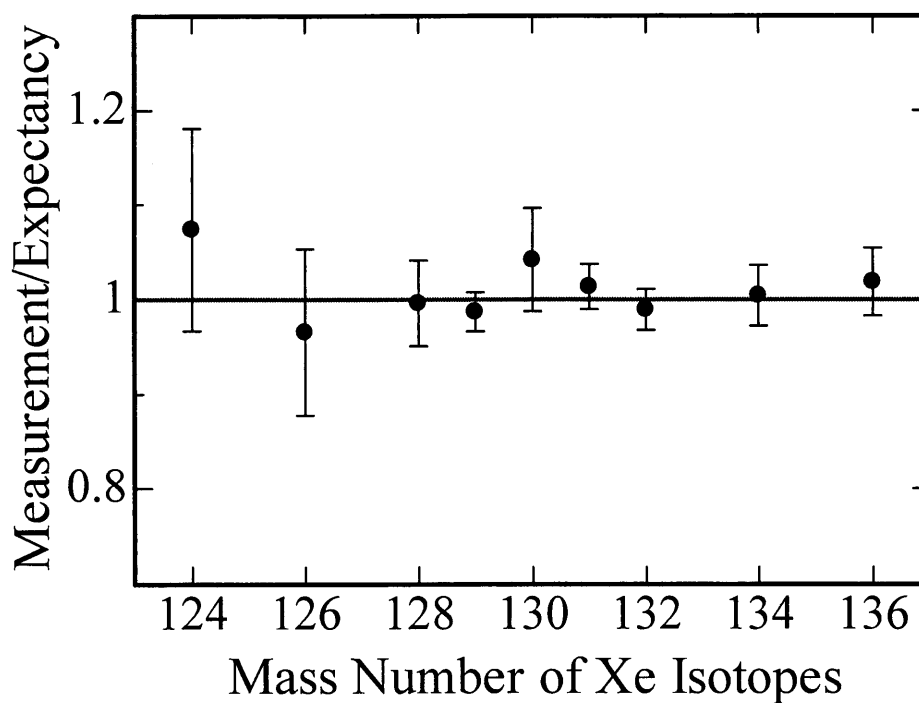


図 3-22 燃料ピンに封入したタグガス中 Xe 同位体組成に対する模擬試料測定により得られた Xe 同位体組成の比

第4章 固体分析の適用

本章では、RIMS に基づく簡便な固体分析法である共鳴レーザーアブレーション質量分析法について述べ、その原子力計測技術への適用例として、固体中微量核変換生成長半減期核種の分析に基づく中性子ドシメトリーの高度化に向けた適用性評価および実証実験を行い、本手法の有用性について議論する。

4.1 共鳴レーザーアブレーション質量分析法による固体分析

レーザー共鳴イオン化分光法 (Resonance Ionization Spectroscopy: RIS) は、基本的には気体試料に対する分析手法であり、固体試料分析へ適用するためには試料の蒸気化過程が必要不可欠である。この蒸気化としては、一般的には、オーブンによる蒸気化法が用いられている。また、共鳴イオン化と同様にレーザーを用いるというレーザーアブレーション法 (Laser Ablation: LA) を採用する手法もあるが、この両者とも、一般的には蒸気化位置と共鳴イオン化レーザースポットの距離が長く、蒸気化した試料原子がレーザービーム中に入り共鳴イオン化される割合はおおよそ距離の二乗に反比例して減少するため、蒸気化した試料原子のほとんどを無駄にすることとなり非常に効率が悪く、共鳴イオン化分光の高感度という特徴を活かしきれていない。

本研究では、レーザーアブレーション法を共鳴イオン化法の蒸気化法として用いるもののなかで、特に、この両者を同一のレーザーでほぼ同時に行う手法を共鳴レーザーアブレーション (Resonant Laser Ablation: RLA) [11][12][13]という手法に着目し、これをイオン源として用いる質量分析法である共鳴レーザーアブレーション質量分析法 (Resonant Laser Ablation Mass Spectrometry: RLA-MS) に基づく固体分析手法の開発を行った。この手法の特徴としては、アブレーションと共鳴イオン化で同一のレーザーを使うため、複数基レーザーを用意する必要が無く 1 基のレーザーシステムのみで行え、システムの簡素化を図ることができること、共鳴波長のレーザーでアブレーションを行うため、1 つレーザーパルスの中でアブレーションして蒸気化してきた試料をすぐさま共鳴イオン化でき、非常に効率が良いということが挙げられる。また、

システムの簡素化という観点から、共鳴イオン化スキームには単色のものが用いられ、なかでも可視光でほとんど全ての元素に対して実行可能な(2+1)光子イオン化スキーム（2光子共鳴吸収により励起し、さらにもう1つの光子でイオン化を行う）が良く用いられる。

RLAには、一本のレーザービームをそのまま固体表面に照射する単一ビーム型RLAと、レーザービームをアブレーション用、共鳴イオン化用の二本に分けるビーム分割型RLAというものがある。単一ビーム型RLAは簡便であるが、アブレーション時に生成される非共鳴（熱的）イオン化の影響が大きい。一方、分割型RLAは、二本のレーザービームの位置あわせが必要であるが、アブレーション用、共鳴イオン化用のレーザー出力を独立に制御できるため、アブレーションによる熱的イオン化の影響を抑えることができる。本論文では主にこの分割型RLAを用いる。

RLA-MSの特徴をまとめると次のようになる。

- ・ LAとRISに同一のレーザーを用いるため比較的シンプルな測定システムを構築できる。
- ・ RISの元素選択性により、同重体干渉を受けない。
- ・ LAのレーザー出力・スポット径を調節し、かつ、RISレーザーをLAスポットの極近傍に通過させることで、試料蒸気を効率的にイオン化できるため、分析に必要な試料は極微量で高感度な測定ができる。

RLA-MSはまだ開発段階であり、具体的な適用例はほとんど無く、具体的な適用例の提案及びその適用性評価を行うことが望まれている。

4.2 RLA-MSに基づく中性子ドシメトリーの高度化

我が国における、商業用原子力発電所の運転開始より30年以上経過した現在、原子力施設の解体処分という問題は、目の前のものとなり非常に重要となってきた。中でも解体時に大量に発生する放射性廃棄物の処分の問題は深刻である。このため、発生する放射性廃棄物のうち大部分を占める低レベルの放射性廃棄物に対しては、その放射能レベルが環境に影響を与えるか否かの境界線（クリアランスレベル）を決め、それ以下のものは一般の産業廃棄物とするか或いは再利用することで、放射性廃棄物の減量を図る必要がある。

将来、高速増殖炉、核融合炉が実用化されると、生成される放射性物質も多種多様になってくる可能性があり、現在の原子力施設では問題にならないようなものが問題になってくる可能性もある。こういったクリアランスレベルの決定には、どの核種が問題となり、どの核種が問題とならないか、或いはどの核種が問題となるほど量が生成される可能性があるか、といった検討を行う必要がある。これには、その材料がどのような中性子エネルギースペクトルで、どれくらいの線量の照射を受けているかの評価、つまり、中性子ドシメトリーを行う必要がある。従って、今後の原子力施設の多様化に伴い、中性子ドシメトリー手法の多様化・高度化が求められてくると言える。

測定対象が多種多様になるに伴い、測定手法の高度化も必要となってくる。特に、長半減期核種に対しては、従来の放射線計測手法では検出が困難であり、放射線計測手法に替わる対象核種の直接検出に基づく手法が望まれており、加速器質量分析法（Accelerator Mass Spectrometry: AMS）や誘導結合プラズマ質量分析法（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: ICP-MS）等といった、幾つかの高感度質量分析手法が試みられているが、装置が大がかりである、同重体干渉を受ける、或いは分析機器が放射性物質に汚染されるといった問題がある。

本論文では、固体中で核変換により生成される微量長半減期核種の分析に、前節で紹介した RLA-MS を適用することを提案する。RLA-MS は、比較的簡素なシステム構成、同重体干渉を受けない、試料蒸気を効率的にイオン化できるため機器の放射能汚染を小さくできるといった特徴を持つため、固体中微量長半減期核種の分析法として有力なものの一つと言える。

本章では、この中性子ドシメトリーの高度化への第一歩として、核変換によって生成される微量長半減期を RLA-MS により検出することを目的とする。例として、核融合炉及び加速器の構造材の低放射化材料として期待されている Al に D-T 14 MeV 中性子を照射することによって生成される長半減期核種 ^{26}Al 検出を取りあげる。

4.3 実験体系

原子力計測技術への適用するのに最適な RLA-MS による固体分析システムの設計・開発のために、基礎実験を通し RLA-MS による固体分析性能の評価を行う。RLA-MS による固体分析の基礎実験の実験体系を図 4-1 に示す。本実験システムの基

本構成は、レーザーアブレーション（LA）及び共鳴イオン化（RIS）用レーザーシステム、質量分析器、計測系から成る。なお、本章の実験では、名古屋大学に設置された RLA-MS システムを用いている。

LA 及び RIS 用波長可変レーザーとして、Nd:YAG レーザー励起色素レーザーを用いている。基本的には第 3 章で述べた気体分析用 RIMS システムで用いられているものと同様であり、色素レーザーには LAMBDA PHISIK 社の SCAN MATE を用いているが、第 2 次高調波発生結晶は用いていない。励起用の Nd:YAG レーザーには、色素レーザー内に設置できる小型の LAMBDA PHISIK 社の LPY150 を用いている。色素としては、主に Coumarin-47、Coumarin-102、Coumarin-500（発振可能波長域がそれぞれ、440-475 nm、460-510 nm、495-550 nm）を使用しており、例えば Coumarin-102 使用で波長 496.623 nm に於いては、線幅は 4.2 GHz (0.14 cm^{-1})、出力は数 mJ 程度である。この色素レーザーからの出力は 2 本に分割され、LA 及び RIS に用いられ、各々可変アッテネータにより出力を調節することができる。また、励起用 Nd:YAG レーザーの第 2 高調波（532 nm）を LA 用レーザーとして用いることもできる。

質量分析器も気体用 RIMS システムと同様 J. M. Jordan 社製の TOF-MS を用いているが、イオン検出器である MCP に高い電子増倍率を持つ 3 枚重ねタイプの Z-gap 型 MCP を用いているため、高感度な測定が可能である。計測系については気体用 RIMS システムとほぼ同じである。試料は図 4-2 のように TOF-MS のイオン引き抜き領域に支持台によって設置できる。

共鳴イオン化スキームとしては、気体試料分析時と同様に、単色のレーザーで実行可能な (2+1) 光子イオン化スキームが用いられる。種々の元素に対するイオン化スキームの例を表 4-1 に示す。

表 4-1 種々の元素の (2+1) 光子イオン化スキーム[25][26]

Element	Wavelength [nm]	Lower Level	Energy [cm^{-1}]	Excited Level	Energy [cm^{-1}]
Fe	499.036	$3d^7(^4F)4s\ a^5F_5$	6928.266	$3d^7(^4F)5s\ e^5F_5$	47005.508
	531.833	$3d^7(^4F)4s\ a^5F_3$	7728.056	$3d^6(^5D)4s(^6D)5s\ e^5D_2$	45333.874
Ni	489.564	$3d^9(^2D)4s\ ^1D_2$	3409.937	$3d^9(^2D_{3/2})5s\ ^2[3/2]$	44262.599
Co	484.270	$3d^8(^3F)4s\ b^4F_{9/2}$	3482.82	$3d^8(^3F)5s\ e^4F_{9/2}$	44782.13
Al	496.623	$3s^2(^1S)3p\ ^2P^o_{1/2}$	0	$3s^2(^1S)5p\ ^2P^o_{1/2}$	40271.978

4.4 モデル計算との比較

第2章で述べた共鳴レーザーアブレーションの理論モデルの妥当性を確認するための基礎実験を行った。RLA-MSにおいて、元素選択性を低下させる主な要因は、アブレーション時に熱的にイオン化される非共鳴イオン化過程である。注目元素は中性原子としてアブレーションされ、その後共鳴イオン化過程によりイオン化されるが、この非共鳴イオン化過程では、注目元素以外の元素もイオン化されてしまう。このため、非共鳴イオン化過程は元素選択性を低下させる要因となる。以上のことより、アブレーション時に生成される中性原子収量とイオン収量は、元素選択性を決める上で非常に重要なものとなる。そこで、特にアブレーションのしきいエネルギー（レーザーパワー）付近での中性原子収量及びイオン収量のレーザーパワー依存性を実験的に調べ、モデル計算との比較を行った。

モデル計算との比較を行う前に、RLA-MSの基礎特性を調べるため、試料に Kovar 合金 (Ni: 29 %, Co: 17 %, Mg: < 0.1 %, Al: < 0.1%, Fe: Balance) を用い、その主要構成元素である、Fe、Ni、Co のイオン収量の共鳴イオン化用レーザー波長依存性を調べ、その結果を図 4-3～図 4-5 に示す。続いてモデル計算との比較として、主要構成元素である、Fe、Ni、Co の中性原子・イオン収量のアブレーションレーザーパワー依存性を調べ、その結果を図 4-6～図 4-8 に結果を示す。丸 (○)・四角 (□) はイオン・中性原子収量の実験結果、破線・実線はイオン・中性原子収量のモデル計算結果を示す。アブレーションの条件を一定にするため、アブレーション用レーザーには波長固定の Nd:YAG レーザーの第2次高調波を用い、ここで生成された中性原子を共鳴イオン化することにより中性原子収量を求めた。ここで、各元素に対して表 4-1 に示した共鳴イオン化スキームを用いた。Fe のイオン収量を除けば、実験結果とモデル計算結果とが良好な一致を示していることから、少なくともアブレーションのしきいエネルギー付近では、本計算モデルは妥当であることが示せた。Fe のイオン収量について、一致しない理由としては、アブレーションに用いている Nd:YAG レーザーの第2次高調波の 532.1 nm という波長が、Fe の $3d^7(4F)4s\ a^5F_3$ から $3d^6(5D)4s(6D)5s\ e^5D_2$ への2光子共鳴励起の 531.833 nm に近いこと、アブレーションレーザーにより共鳴イオン化過程が起こっていることが考えられる。この過程は、モデル計算では考慮されてお

らず、そのため実験値がモデル計算値よりも大きくなっていると考えられる。

このアブレーションにより中性原子が放出されるしきいエネルギーは、固体試料の沸点、蒸発熱、熱伝導率、比熱等の熱的性質に依存するため、同じ固体試料からの中性原子放出しきいエネルギーはすべての元素に対して等しい。一方、イオン放出のしきいエネルギーは、上記熱的性質に加え各元素のイオン化エネルギーに依存するため、そのしきいエネルギーは中性原子よりも高く、かつ元素によって異なる。ここで、最適なアブレーションレーザーエネルギーについて考えると、当然、中性原子放出しきいエネルギーより高いことが必要であり、かつ、上述したように、アブレーション時の非共鳴イオン化過程は望まれない非注目元素をもイオン化してしまうため、イオン放出しきいエネルギーより低いことが必要となる。以上のことから、本モデル計算によりアブレーションの最適レーザーエネルギーを見積もることができると言える。

4.5 性能評価

本節では RLA-MS の基本性能である元素選択性及び検出限界濃度について述べる。

4.5.1 元素選択性

ここでは、試料としては前節同様 kovar 合金を用い、この中に不純物として含まれる Al を検出対象とし、同様に不純物として含まれる Mg を妨害元素だとする。つまり、ここで言う元素選択性とは Mg に対する Al の検出効率の比であるが、妨害成分である Mg をどれだけ抑えられるかという指標として扱うために今回は次のように定義する。

$$\text{元素選択性} = \frac{\text{Mgイオン収量}}{\text{Alイオン収量}} \quad (4-26)$$

そこで、元素選択性を評価するため、共鳴イオン化用レーザー出力を一定にし、元素選択性を決める要因がアブレーション時に生成される非共鳴イオン化成分であるので、Al 及び Mg イオン収量のアブレーションレーザー出力依存性を調べ、その結果を図 4-9 に示す。このときの RIS レーザー出力は $5.6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ である。また、元素選択性 (Mg/Al) のアブレーションレーザー出力依存性を図 4-10 に示す。アブレーションレーザー出力を上げるにつれて、非共鳴イオン化成分が多くなるために元素選択性が悪くなっていくことがわかる。 $5.3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ 以下のパワーでは 10^{-3} 以下の元素

選択性 (Mg/Al) が得られることがわかる。

4.5.2 検出限界濃度

もう一つの重要な基本性能として検出限界濃度が挙げられる。検出限界濃度とは、注目している元素の検出可能な最低濃度である。本システムでは、イオン検出器である MCP においてイオン 1 個に対応する信号が十分に電氣的ノイズと区別できる、つまりイオン一個の検出が可能である。これは、ある注目元素の濃度が既知である試料を測定したとき、その濃度に検出されたイオン数の逆数をかけた濃度まで検出可能であることを意味する。つまり検出限界濃度は次のように定義される。

$$\text{検出限界濃度} = \frac{C_{\text{int}}}{N_{\text{detect}}} \quad (4-27)$$

ここで、 C_{int} は測定試料中の注目元素の濃度、 N_{detect} はその測定条件での検出される注目元素イオン数である。この定義に基づき図 4-9 より求めた、レーザー 1 パルス当たりの Al に対する検出限界濃度のアブレーションレーザーパワー依存性を図 4-11 に示す。ここで調べた出力範囲においてレーザー 1 パルス当たり 1 ppm をきる検出限界濃度を得られており、 10^{-3} 以下の元素選択性 (Mg/Al) を得る LA レーザー出力 5.3×10^7 W/cm² においても 3 ppm/pulse という値が得られている。

また、これはレーザー 1 パルス当たりの検出限界濃度であり、多数のレーザーパルス分のデータを蓄積することで、式(4-2)からもわかるように N_{detect} が増えるため、検出限界濃度を向上することができる。

ここで、最適なレーザー出力とは、要求される元素選択性を有する出力範囲で、最も検出限界濃度の低くできるレーザー出力である。検出限界濃度はレーザー出力が高いほど低くできるため、結局、要求される元素選択性を得られる最も高いレーザー出力が最適なレーザー出力である。しかし、元素選択性は、レーザー出力ではなくレーザー出力密度（単位面積当たりのレーザー出力）で決まるので、全体のレーザー出力が上がれば、最適なレーザー出力密度を保つようにレーザースポット径を広げることによって検出限界濃度を向上することができる。

4.6 核変換生成長半減期核種 ²⁶Al 検出の実証実験

ここでは、この中性子ドシメトリーの高度化の第一歩として、核変換によって生成

される微量長半減期を RLA-MS により検出することを目的とする。例として、核融合炉及び加速器の構造材の低放射化材料として期待されている Al に D-T 14 MeV 中性子を照射することによって生成される長半減期核種 ^{26}Al 検出を取りあげる。この ^{26}Al の検出には最低でも ppb オーダーの検出限界濃度が必要となるが、前節の RLA-MS の性能評価より本システムでも 3ppm/pulse という検出限界濃度が得られており、1000 パルス程度（数十分）で検出できる可能性があると言えるため、本節ではその実証実験を行った。

4.6.1 高純度 Al 試料に対する 14 MeV 中性子照射 ～ ^{26}Al の生成～

日本原子力研究所の核融合中性子源施設（FNS）の第 2 ターゲット室内にて高純度 Al 試料（99.999 %）に対し、14 MeV D-T 中性子ビームの重照射を行った。高純度 Al 試料（ $\phi 1\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 、9.2 mg）に照射された中性子フルエンスは $1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ 程度であり、14 MeV 中性子に対する $^{27}\text{Al}(n,2n)$ 反応の断面積が 6.0×10^{-3} barn であるので（図 4-12）、生成された ^{26}Al の濃度は 6 ppb であると予想される。色素レーザー系での Al に対する検出限界濃度は 1 ppm/shot であるため、1000 shots（1.7 min）程度で検出可能と推測される。中性子照射した Al 試料を照射終了後十分（2 年程度）冷却し、HPGe 検出器により 84 時間測定した結果を図 4-13 に示す。不純物の放射化により生成した ^{57}Co （ $T_{1/2}$: 271 d、122 keV, 136 keV）、 ^{58}Co （ $T_{1/2}$: 70.8 d、811 keV）、 ^{54}Mn （ $T_{1/2}$: 312.5 d、835 keV）からの γ 線とともに ^{26}Al からの 1809 keV の γ 線が検出されている。この HP-Ge 検出器による γ 線分析により見積もられた ^{26}Al の放射能は 4.6×10^{-2} Bq（ ^{26}Al : 1.5×10^{12} 個）であり、 ^{26}Al 濃度は 7.4 ± 0.7 ppb であった。予想された生成 ^{26}Al 濃度は 6 ppb であったが、断面積及びフルエンスの不確定性を考慮に入れば妥当な所であるといえる。この試料には、不純物として 2 ppm の Mg が含まれており、この安定同位体である ^{26}Mg （同位体存在比 11.01%）が ^{26}Al 検出を行う場合には同重体干渉を引き起こす。この試料に含まれる $^{26}\text{Mg}/^{26}\text{Al}$ は 30 程度であり、 ^{26}Al の信号が ^{26}Mg と比べ十分大きく（数 10 倍に）なるようにするためには、RLA-MS に要求される元素選択性（Mg/Al）は余裕をみて 10^{-3} 以下といえる。

従来の放射能測定法では ^{26}Al の検出に要した測定時間は 84 時間（ 3×10^5 秒）程度であり、検出はできるもののかなりの時間がかかるといえる。

4.6.2 実証実験

14 MeV DT 中性子照射を行った高純度 Al 試料中に生成された極微量長半減期核種 ^{26}Al の検出を色素レーザーシステムによる RLA-MS で試みた。共鳴イオン化スキームとして (2+1)光子イオン化スキーム (Al の $3s^2(1S)3p^2P^0_{1/2} \rightarrow 3s^2(1S)3p^2P^0_{1/2}$ 遷移) を用いた。得られた質量スペクトルを図 4-14 に示す。これは 4×10^4 波形分積算したデータであり、RIS レーザー出力は $1.1 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ である。ここで、用いた反射型 TOF 質量分析器の電極構造を図 4-15 に示す。この時の TOF 質量分析器の各電極への印加電圧は次の通りである。

表 4-2 TOF 電極印加電圧 1

Electrode	VA1	Vs	VA2	VR1	VR2
Voltage [V]	4000	3500	3000	3000	4000

この結果より、Al の共鳴波長の場合のみ、 $m/z=19.2$ 、 20.6 等にピーク ($m/z=19.2$ 、 20.6 をそれぞれピーク A、B とする) が現れている。また、 ^{27}Al のピークの低 m/z 側にテールを引いており、 ^{26}Al を確認することが出来なかった。極微量元素分析を行う場合には、これらの干渉効果に埋もれてしまうために対象核種の検出が困難となることがわかった。

これらの干渉効果の原因を解明ために、ピーク A、B のイオン収量の波長依存性を調べた結果を図 4-16 に示す。ピーク A、B も Al の共鳴波長 496.623 nm 付近でイオン収量が顕著に増加している。このことより、ピーク A、B は ^{27}Al 同様共鳴イオン化過程により生成されるものか、或いは ^{27}Al によって引き起こされる何らかの過程を経て生成されるものと考えられる。我々は、これらのピークを、 ^{27}Al が反射電極 VR1 に衝突する際にスパッタされた 2 次イオン (^{27}Al 、 ^{23}Na 等) が VR1 により加速され、検出されたものと仮定した。このような 2 次イオンの予測される飛行時間とピーク A、B の飛行時間の VR1 印加電圧依存性を比較したものを図 4-17 に示す。図 4-17 の結果より、ピーク A、B はそれぞれ ^{27}Al が VR1 電極に衝突した際にスパッタされた ^{23}Na 、 ^{27}Al イオンによるものと結論づけられる。

ここで、VR1 でスパッタされる 2 次イオン成分を抑制するため、TOF 電極の印加電圧を以下のように設定した。

表 4-3 TOF 電極印加電圧 2

Electrode	VA1	Vs	VA2	VR1	VR2
Voltage [V]	3130	2500	2000	3300	3400

このときの質量スペクトルを図 4-18 に示す。これは 3×10^4 波形分積算したデータであり、LA レーザー出力: $8.3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ 、RIS レーザー出力: $8.7 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ である。図 4-18 では 2 次イオンの成分は消え、 ^{26}Al ピークが確認された。しかし、テール部分は依然として残っており、 ^{26}Al のピークを確認しづらくしている。

また、各電極の印加電圧を調整することで質量分解能が劣化することが考えられるが、質量スペクトルを見る限り、その劣化の度合いは問題にならない程度であることがわかる。

以上により、テールを引く成分が残っているものの、RLA-MS により ^{26}Al の検出に成功したと言える。

4.6.3 クラスターイオンによる干渉

次に、テールを引く成分についての検討を行うが、これらの成分は TOF の加速領域において中途半端な運動エネルギーを得たものと考えられる。そこで、我々はこれをクラスターイオンによるものと仮定した。クラスターとは[27]、原子・分子が分子間力により引きつけられてつくられた集団であり、このクラスターのイオンが TOF の加速領域で解離し、加速途中で m/z が変化するため中途半端な飛行時間で検出されると考えられる。このような過程を考慮に入れモンテカルロ計算を行い、質量スペクトルを求めると図 4-19 のようになる。ここでクラスターイオンの寿命を $1 \mu\text{s}$ と仮定した（クラスターの寿命については Au、Ag、Ta に対し $10 \text{ ns} \sim \mu\text{s}$ オーダーという報告がある）。 $^{27}\text{Al}_2^{3+}$ が加速領域で解離したものは低 m/z 側にテールを引く傾向が見られた。この $^{27}\text{Al}_2^{3+}$ は $^{27}\text{Al}_m^{n+}$ ($m < n$) のものの代表的なものであり、 $^{27}\text{Al}_m^{n+}$ ($m < n$) は解離前には m/z が 27 より大きく $^{27}\text{Al}^+$ より大きな加速度を受けるので、これらははすべて低 m/z 側にテールを引くことになる。以上のことより、低 m/z 側にテールを引いている成分はクラスターイオンによるものと考えられる。

クラスターイオンの生成過程としては、上述した 2 次イオンと同様、そのイオン収

量が RIS レーザー波長に依存することから、アブレーションにより直接生成されるわけではなく、アブレーションにより中性クラスター（価数の低いクラスターイオン）として放出され、その後共鳴イオン化によって大量に生成された $^{27}\text{Al}^+$ イオンとの衝突等により、（価数の高いものに）イオン化されるという過程が考えられる。

以上のように、極微量元素分析時にはクラスターイオンによる干渉効果が大きく影響してくるため、この効果を抑制することは、検出限界濃度向上という観点からも、非常に重要となってくる。クラスターイオン効果の抑制に関しては、次章において詳しく述べる。

4.7 まとめ

まず、理論モデル計算の妥当性確認のため基礎実験を行った結果、計算結果は実験結果を良く再現した。また、本モデル計算によりアブレーションの最適レーザーエネルギーを見積もることができることが分かった。

また、RLA-MS の基本性能を評価したところ、 10^3 という元素選択性の得られる LA レーザー出力 $5.3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ ではレーザー1 パルス当たり 3 ppm という検出限界濃度が得られた。

この結果をもとに、微量核変換生成物検出の実証実験として、高純度 Al に 14 MeV D-T 中性子ビームを照射し $^{27}\text{Al}(n,2n)$ 反応によって生成する長半減期核種 ^{26}Al の検出を試みた。このとき、極微量元素分析時に特有の干渉効果があり、それが ^{26}Al の検出を妨害していることを確認した。この干渉効果について、その原因を検討し TOF-MS の反射電極からの 2 次イオンによるものと結論付け、TOF-MS 電極の印加電圧を調整することで抑制することができ、結果として ^{26}Al のピークを確認することに成功した。これにより、共鳴イオン化質量分析法に基づく簡便な固体分析法である共鳴レーザーアブレーション質量分析法の中性子ドシメトリーへの適用の可能性を示せたと言える。しかし、依然としてクラスターイオンによる干渉効果が残っており、これが ^{26}Al のピークを確認しづらくしている。

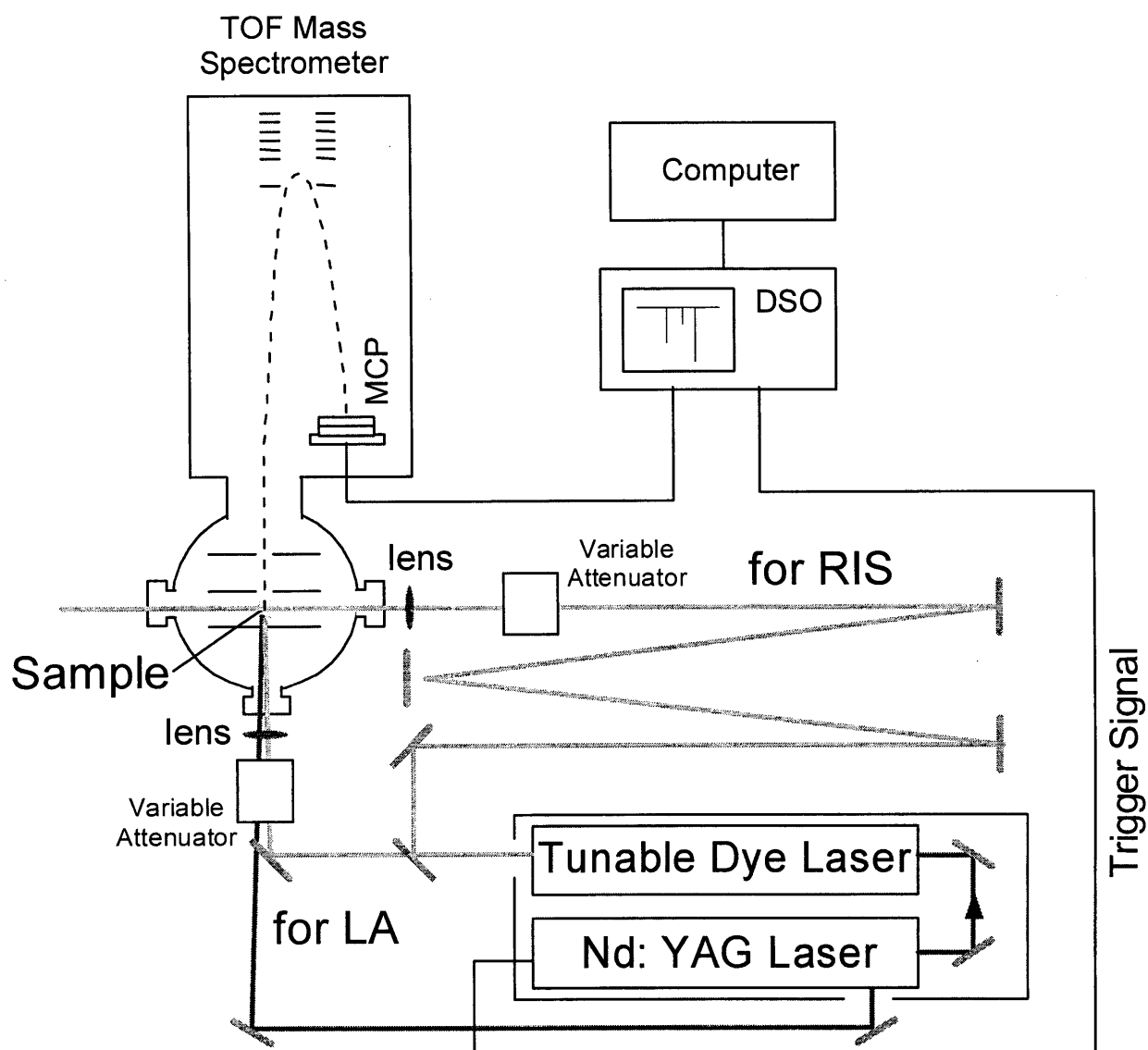


図 4-1 RLA-MS 実験体系

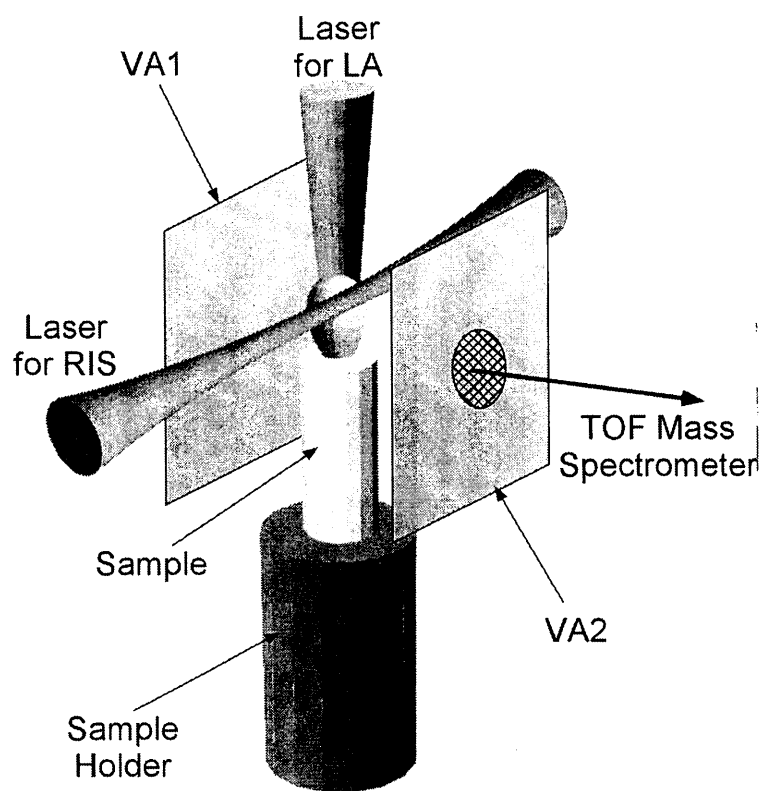


図 4-2 試料の設置方法

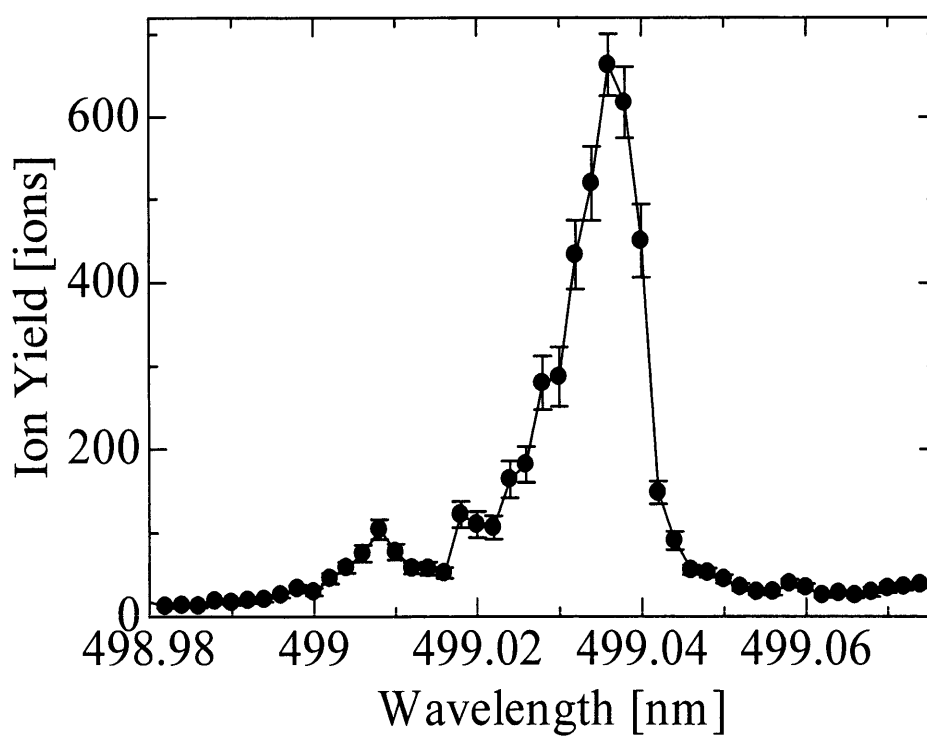


図 4-3 Fe イオン収量の RIS レーザー波長依存性

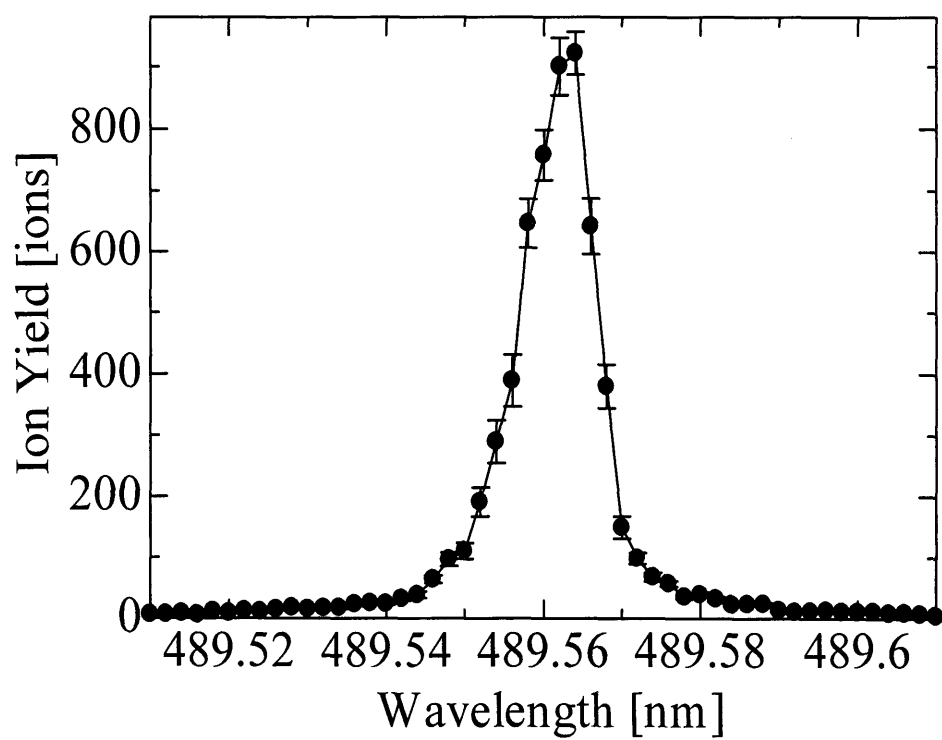


図 4-4 Ni イオン収量の RIS レーザー波長依存性

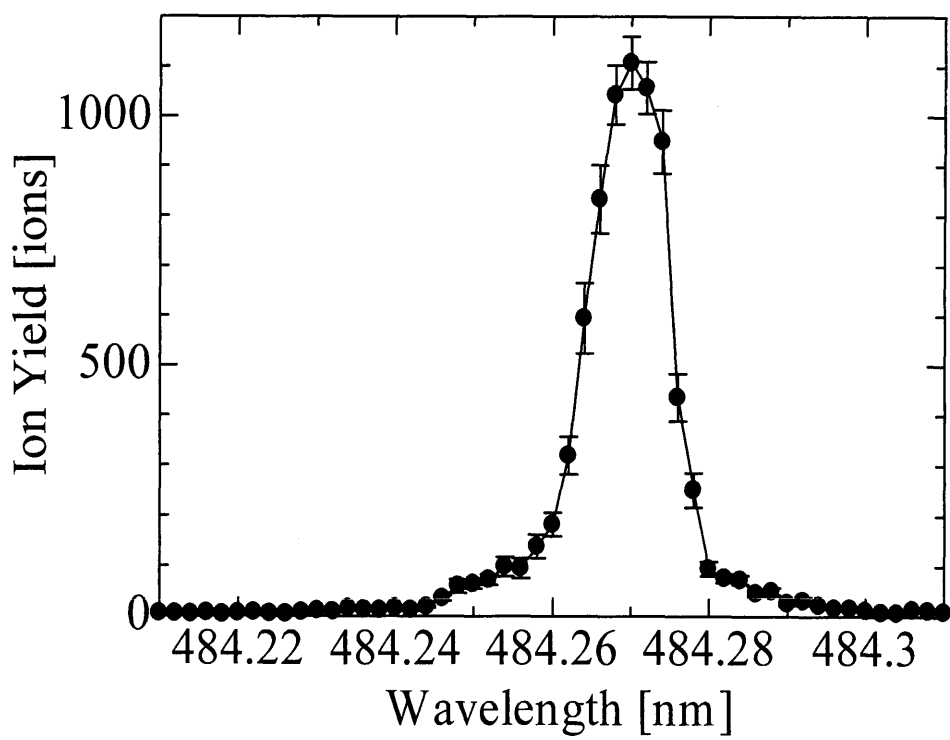


図 4-5 Co イオン収量の RIS レーザー波長依存性

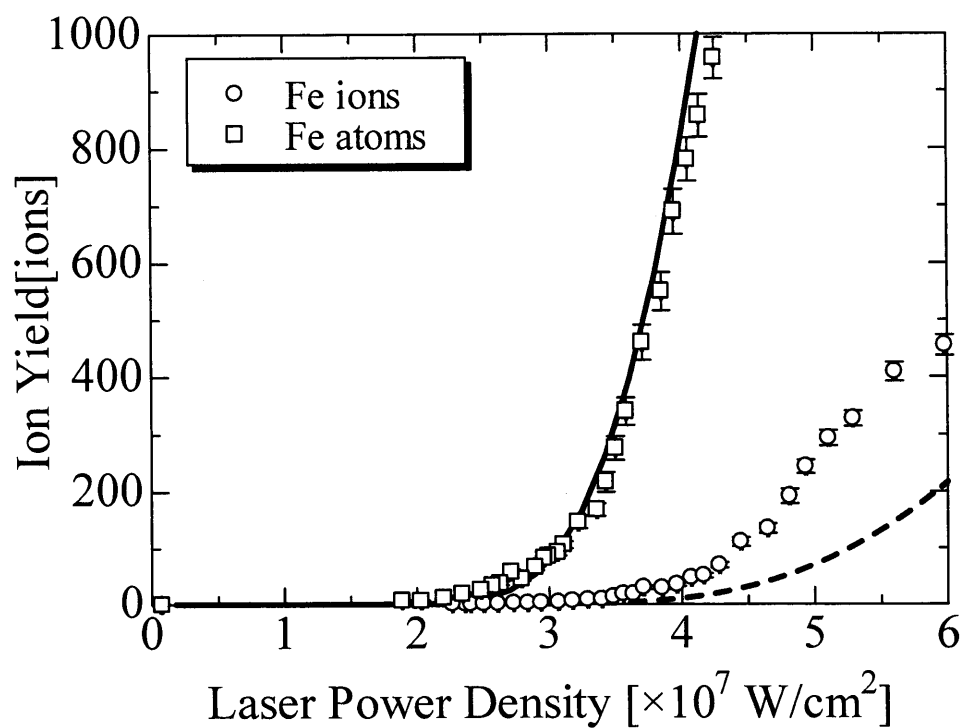


図 4-6 Fe イオン収量の LA レーザー出力依存性

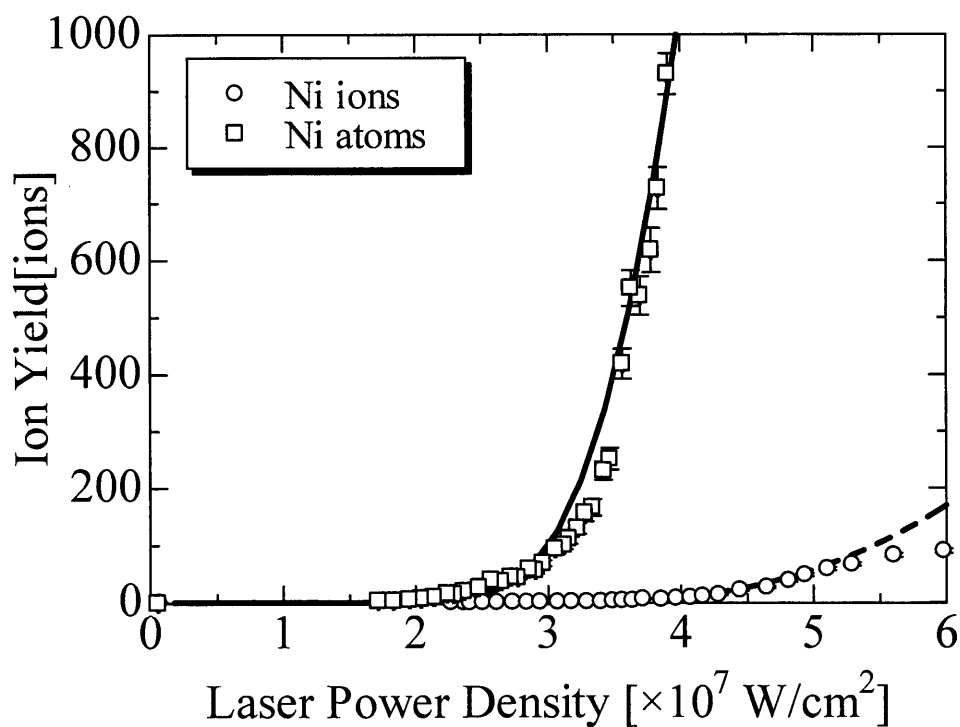


図 4-7 Ni イオン収量の LA レーザー出力依存性

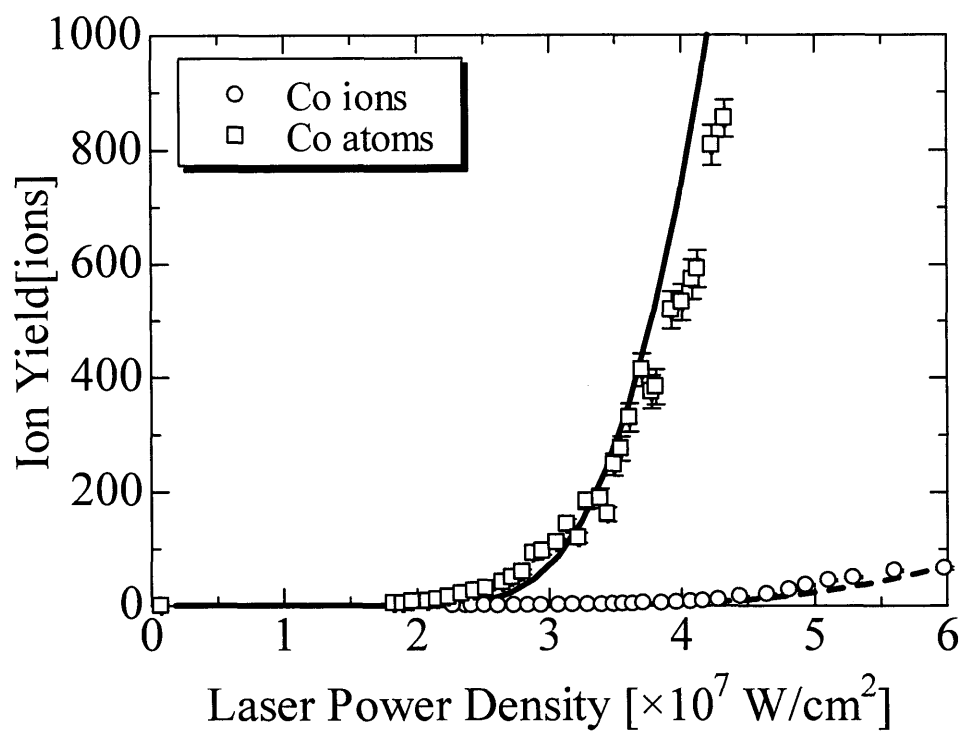


図 4-8 Co イオン収量の LA レーザー出力依存性

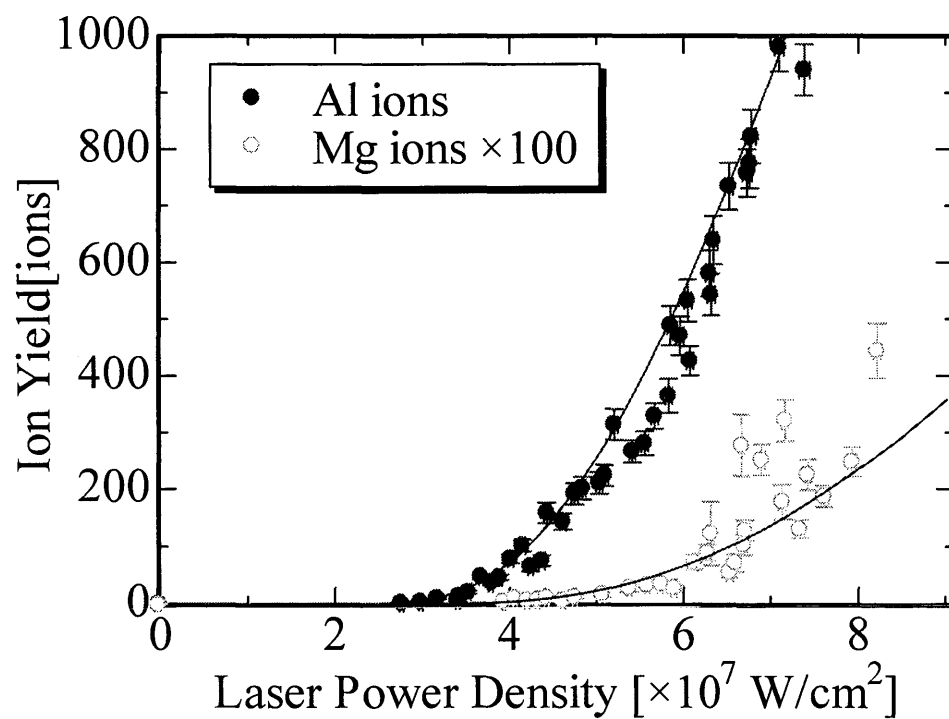


図 4-9 Al 及び Mg イオン収量の LA レーザー出力依存性

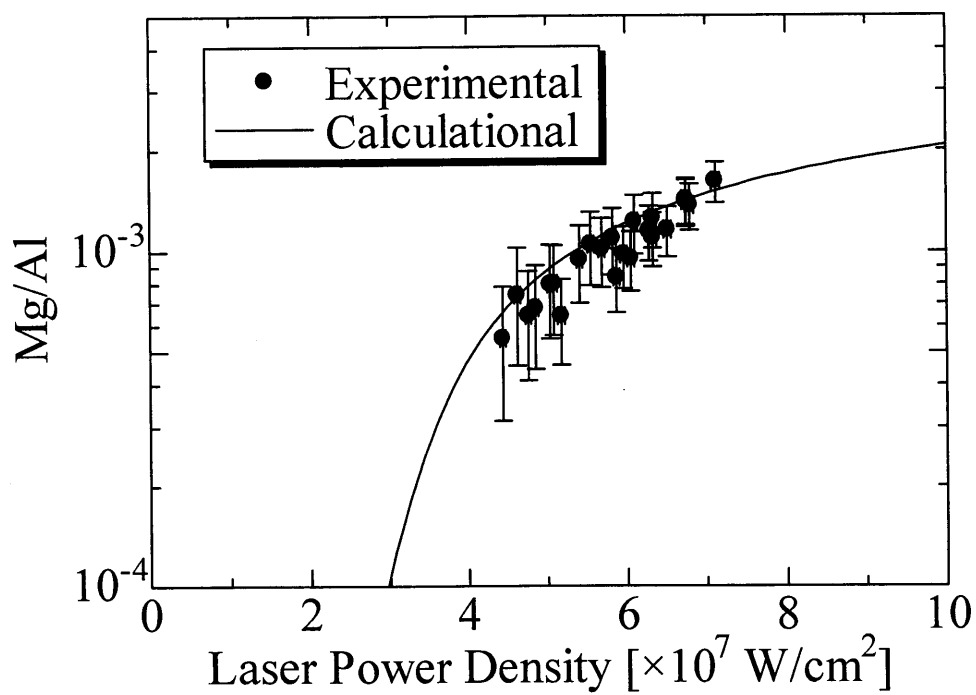


図 4-10 元素選択性 (Mg/Al) の LA レーザー出力依存性

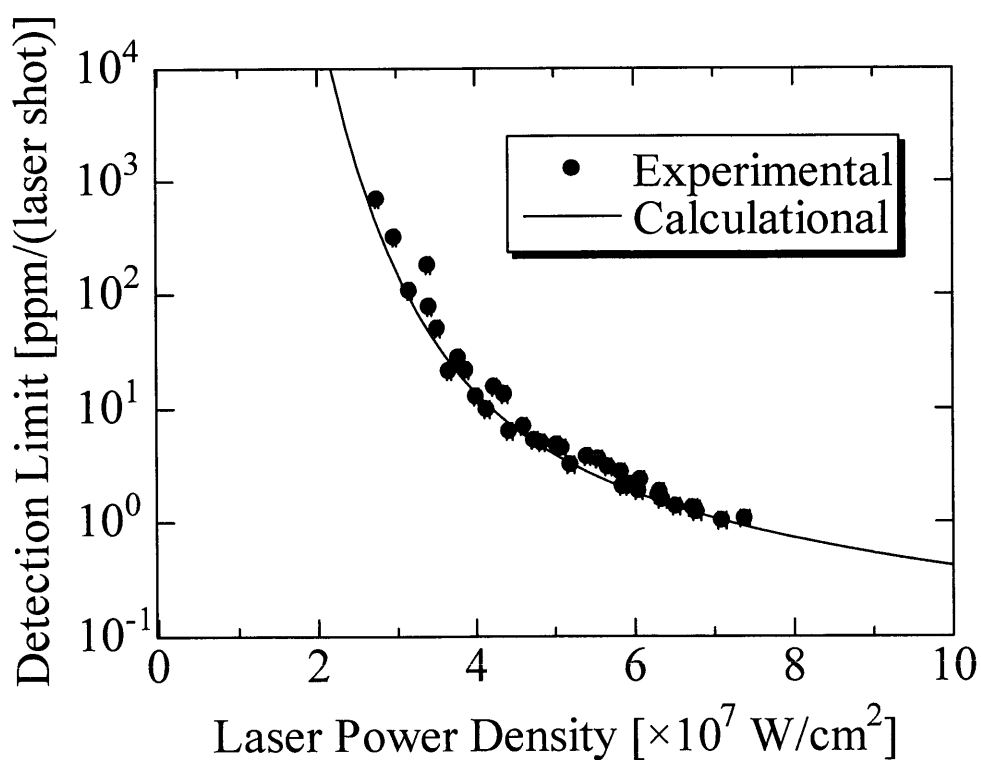


図 4-11 Al に対する検出限界濃度の
LA レーザー出力依存性

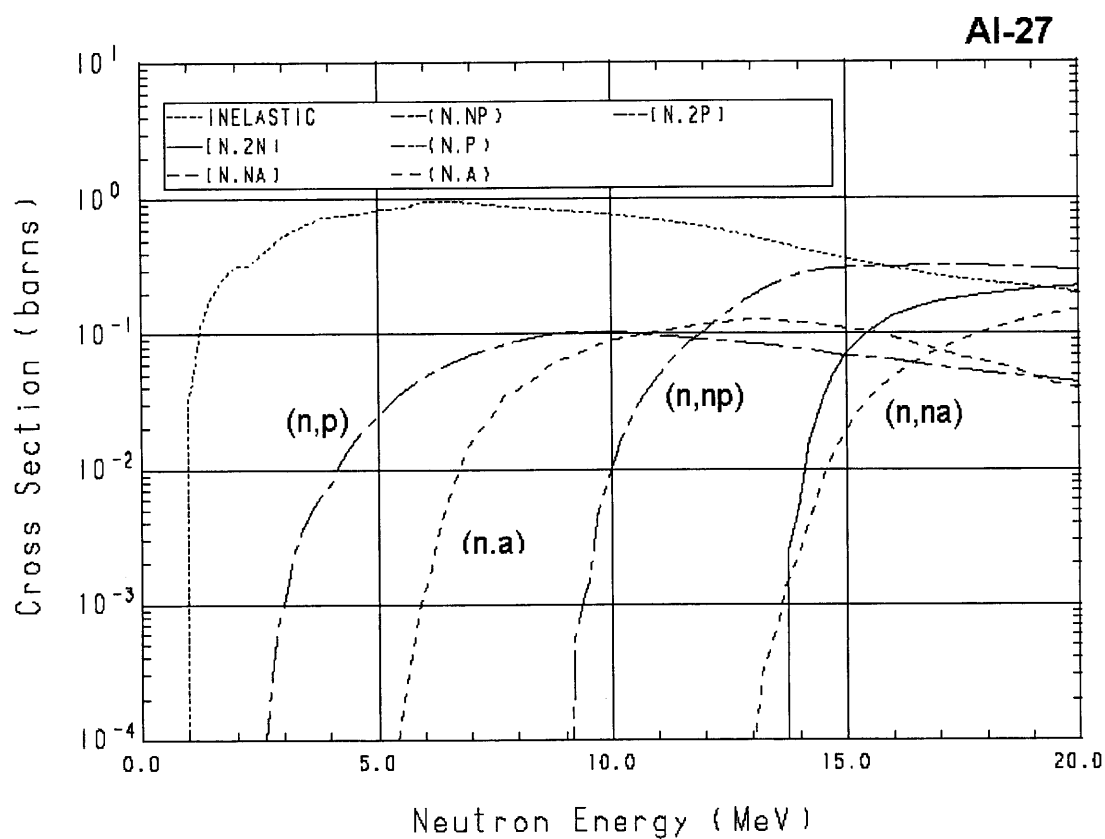


図 4-12 ^{27}Al の中性子反応断面積

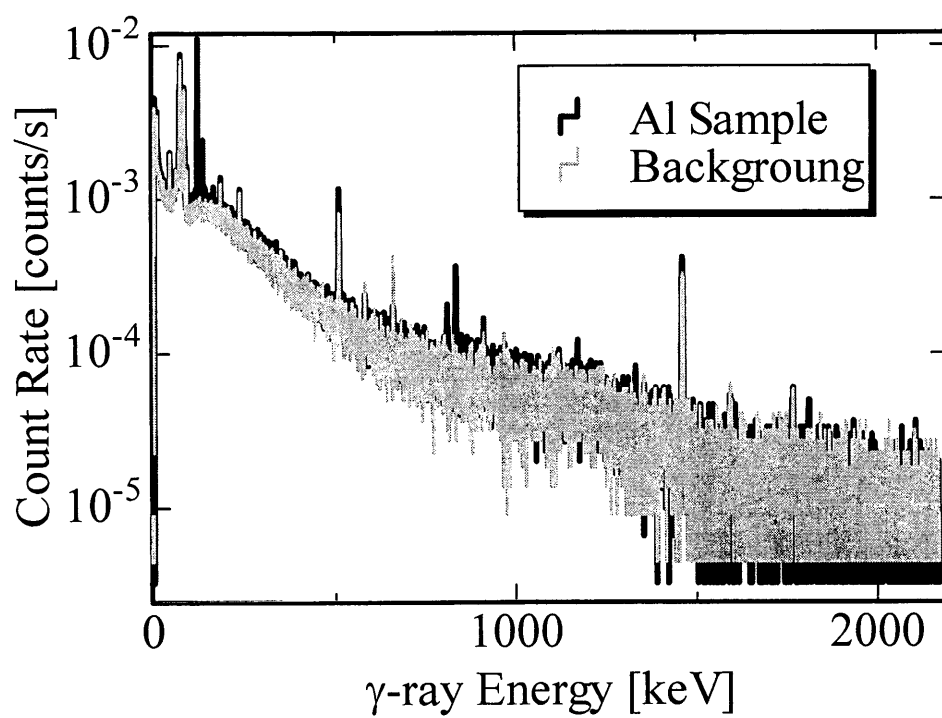


図 4-13 中性子照射済み Al 試料からの γ 線スペクトル

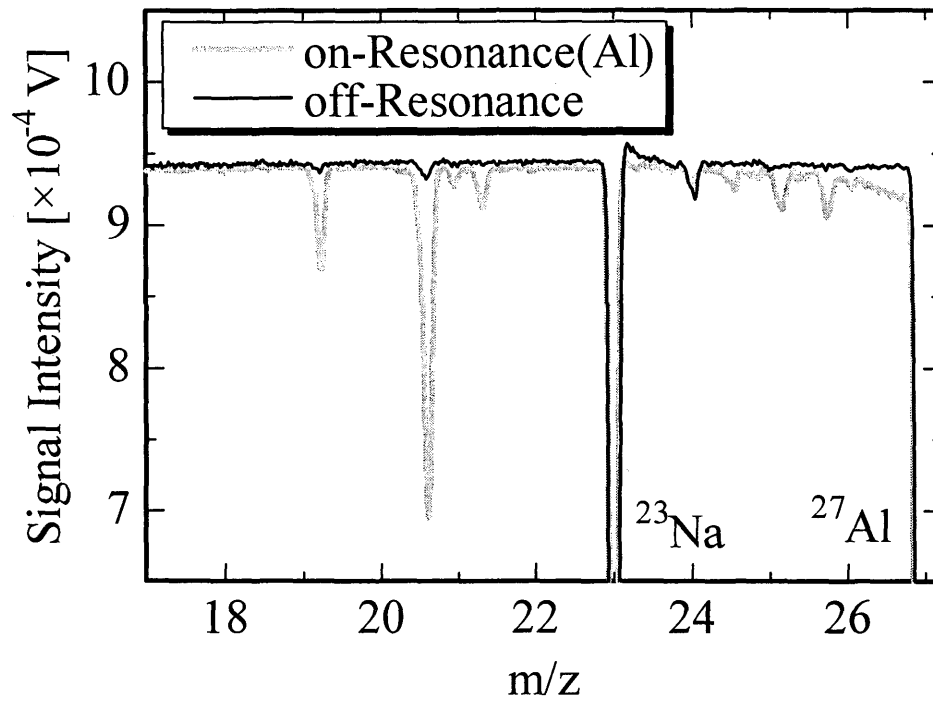


図 4-14 中性子照射済み Al 試料から得られた
質量スペクトル

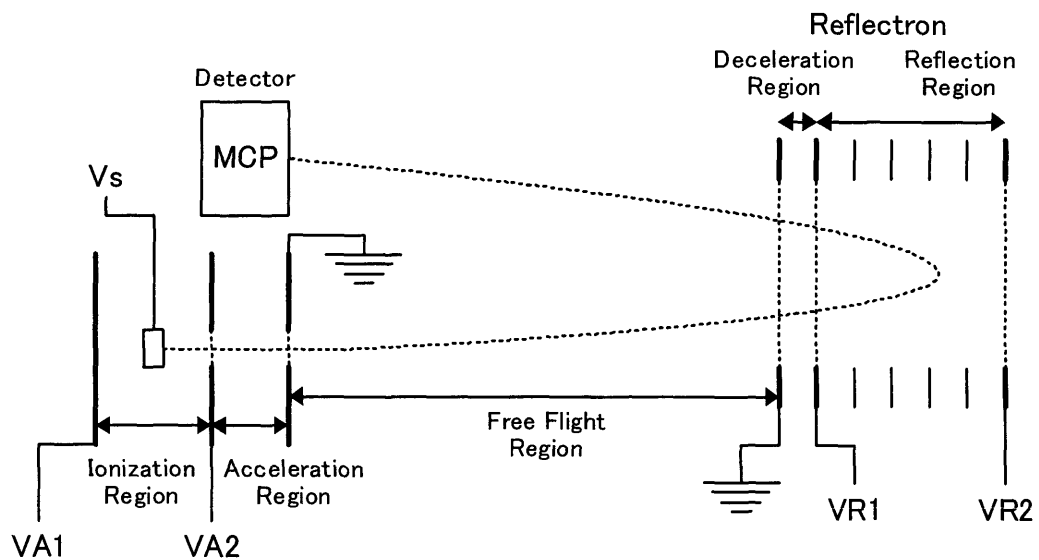


図 4-15 反射型 TOF-MS の電極構造

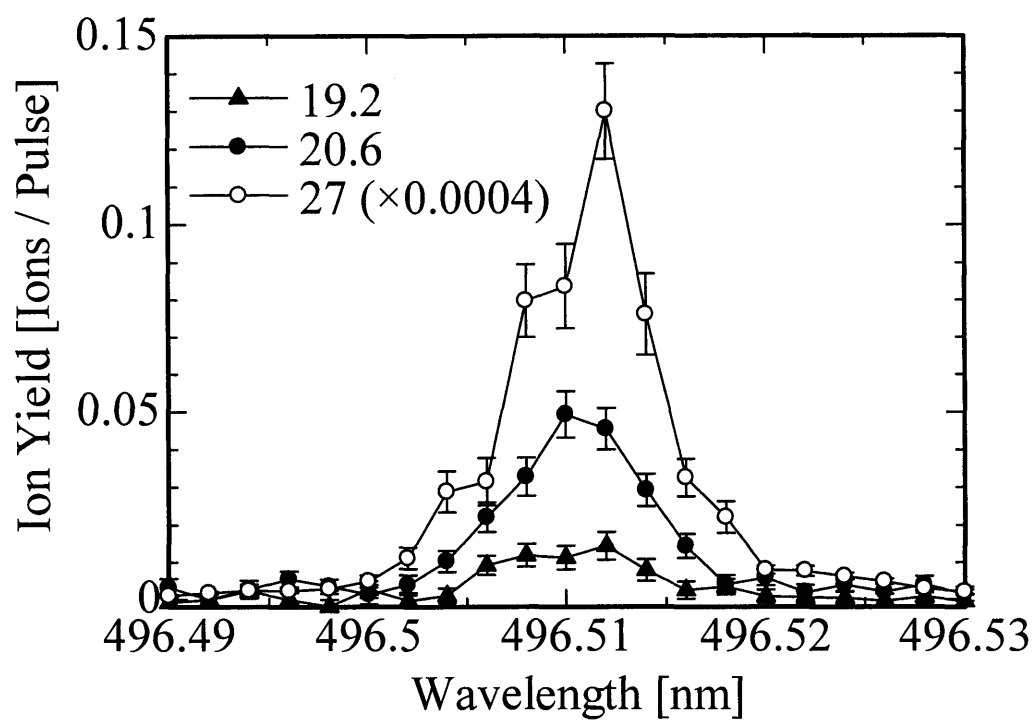


図 4-16 ピーク A,B のイオン収量のレーザー波長依存

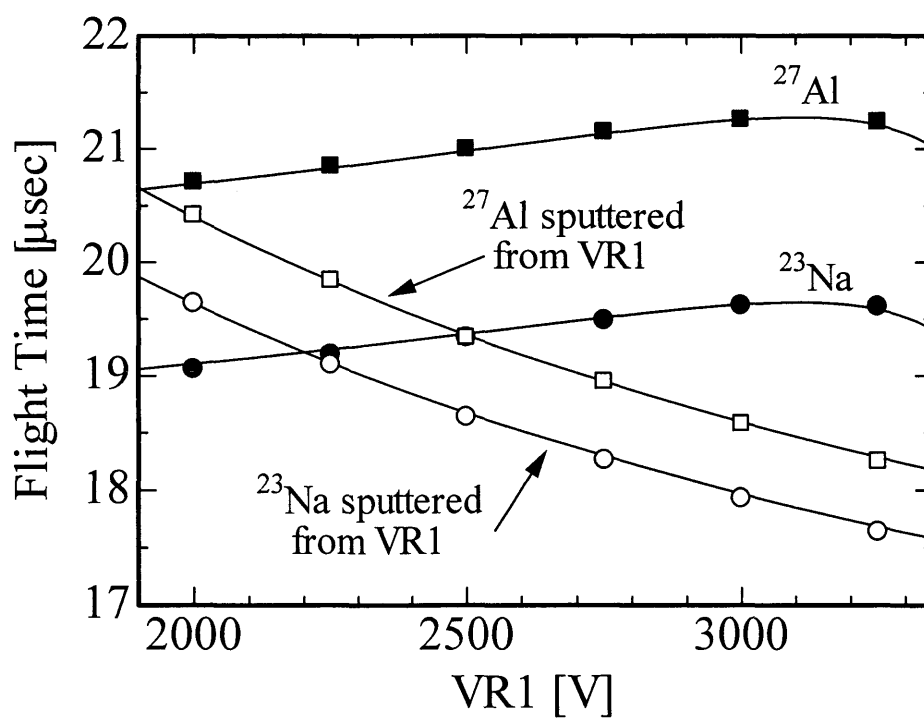


図 4-17 ピーク A,B の飛行時間の VR1 印加電圧依存性

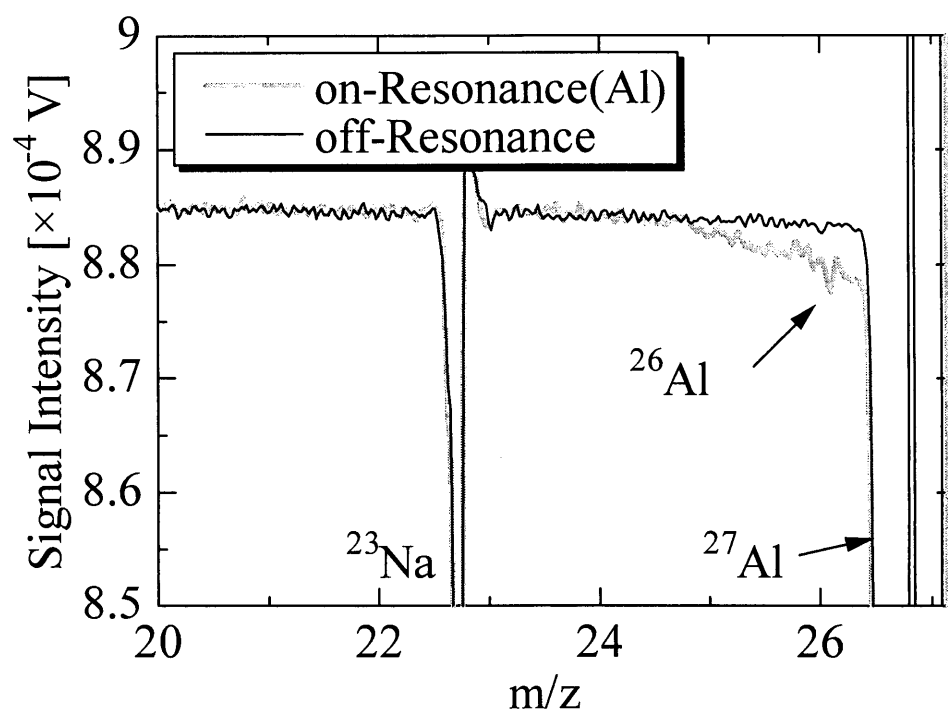


図 4-18 TOF 印加電圧修正後の照射済み Al の質量スペクトル

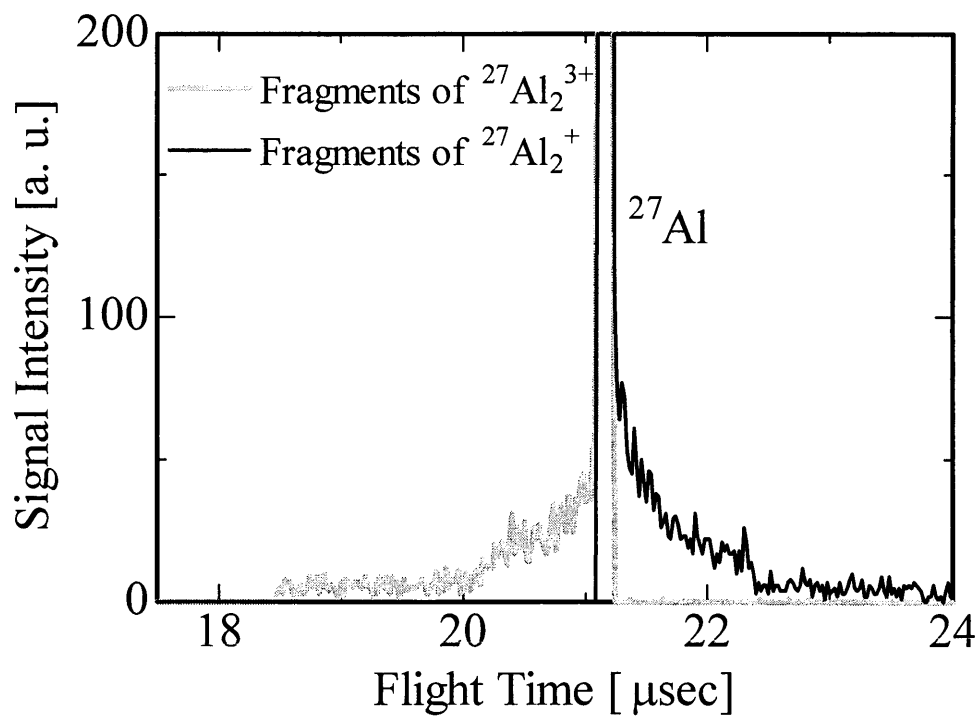


図 4-19 クラスター効果を考慮に入れたモンテカルロ計算により得られた質量スペクトル

第5章 レーザー共鳴イオン化質量分析法の性能改善に関する 検討

本章では、レーザー共鳴イオン化質量分析法の性能改善に関する検討として、特に高繰り返し率レーザーシステムの有用性について述べる。具体的には、高繰り返し率レーザーシステムを共鳴レーザーアブレーション質量分析 (Resonant Laser Ablation Mass Spectrometry: RLA-MS) システムに組み込み、この改良型 RLA-MS システムにおける基本性能の評価を行い、さらに改良型 RLA-MS による固体中微量核変換生成長半減期核種検出の実証を行う。加えて、高繰り返し率レーザーシステムを用いた RLA-MS において顕著に現れるクラスターイオンによる干渉効果について、その抑制法を含めて詳しく検討を行う。

5.1 高繰り返し率レーザーの利用

本章では、レーザー共鳴イオン化質量分析法の性能改善に関する検討として、特に高繰り返し率レーザーシステムの有用性について述べる。レーザー共鳴イオン化質量分析法の元素選択性を損なうことなく、検出限界濃度を向上するためには、最適なレーザー出力で多数のレーザーショット分データを積算することが考えられる。そこで単位時間当たりの検出限界濃度の向上を目指し高繰り返し率レーザーシステムを採用することを提案する。

上述したように、検出限界濃度の向上が期待できるものの、レーザーの繰り返し率を上げることにより生じる弊害も無視することはできない。例えば、一般に、レーザーを高繰り返し率化することで1パルス当たりのレーザー出力が下がる。RLA-MSでは、レーザー出力が下がるとアブレーションが行えなくなるため、パルス幅を短くし出力密度を高くする必要がある。この短パルス化により、一般にレーザー線幅は広くなる傾向があり(不確定性理論により、時間幅を狭くすると、エネルギーの不確定性、すなわちレーザー線幅が大きくなる)、これは共鳴イオン化過程において、イオン化

効率を下げる方向に働く。また、高繰り返し率化により、パルス間隔が狭まるため、各々のレーザーパルスを独立と考えて良いかといった問題も生じてくる。特に、アブレーションによって加熱された試料表面が、次のパルスまでに十分冷却されない、或いは、アブレーションで生じた試料蒸気が、次のパルスまでに十分拡散しない、といった状況である場合、各々のレーザーパルスを独立と考えることはできないため、この点についても検討が必要であろう。

ここでは、まず理論モデル計算により、上述したようなレーザーの高繰り返し率化により生じる弊害についての検討を行い、さらに実際に高繰り返し率レーザーシステムを RLA-MS に組み込み、その性能改善が図れるかの検討を行う。

5.2 高繰り返しレーザーシステム

本章では、単位時間当たりの検出限界濃度を向上することを目的とし、従来共鳴イオン化用レーザーとして用いていた色素レーザーシステムを、高繰り返し率 Ti:Sapphire レーザーシステムに置き換えることを提案する。本章で用いる高繰り返し率 Ti:Sapphire レーザーシステムを図 5-1 に示す。本システムは、LD 励起 CW グリーン固体レーザーによって励起された波長可変 100 ps モードロック Ti:Sapphire レーザーの出力を、Nd:YLF レーザーによって励起される kHz Ti:Sapphire 再生増幅器で再生増幅し、これを SHG 結晶に入射し 2 次高調波を発生させ、パルス幅：100 ps、繰り返し率：1 kHz、出力： $\sim 100 \mu\text{J/pulse}$ 、波長： $\sim 460 \text{ nm}$ のレーザー光を得るものである。本システムは、すべて固体レーザーで構成され、長時間安定運転を行うことも可能である。各レーザー装置の仕様を以下に述べる。

LD 励起 CW グリーン固体レーザー (Spectra-Physics 製 Millennia、Vs) は、連続発振であり、波長は 532 nm (Nd:YVO₄ の基本波 1064 nm を LBO 結晶により第 2 次高調波発生)、出力は 5 W である。フィードバックをかけ出力を安定化させる機構がついているため長時間の安定運転が可能である。

波長可変 100 ps モードロック Ti:サファイアレーザー (Spectra-Physics 製、Tsunami) は、モードロックパルス発振でパルス幅 100 ps、繰り返し率 82 MHz で運転することができる。波長は複屈折フィルターにより可変であり、波長可変範囲は 690 \sim 1080 nm である。また、線幅は 0.2 cm⁻¹、出力は 660 mW (=8.05 nJ/pulse、at 915 nm) である。

この Tsunami のパルス幅は通常もっとせまく 100 fs～2 ps であるが、本システムでは、アブレーション時の非共鳴（熱的）イオン化を抑えるために、100 ps という比較的パルス幅の長い仕様となっている。

Nd: YLF レーザー (Spectra-Physics 製、Evolution) はパルス幅 50 ns、繰り返し率 1 kHz、波長 527 nm (Nd: YLF の基本波 1053 nm を LBO 結晶により第 2 次高調波発生)、出力は 6 W である。

kHz Ti:サファイア再生増幅器 (Spectra-Physics 製 spitfire) は、Evolution により励起され、Tsunami の出力を再生増幅し、パルス幅 100 ps、繰り返し率 1 kHz で 400 mW (= 300 μ J/pulse、at 927 nm) の出力を得る。また、この出力は KDP 結晶により第 2 高調波に変換される。最終的に得られる第 2 高調波の出力は 100 mW (=100 μ J/pulse) at 457.5 nm であり、その線幅は 0.35 cm^{-1} である。。

5.3 高繰り返し率化による影響

5.3.1 共鳴イオン化率

一般に、レーザーを高繰り返し率化することで 1 パルス当たりのレーザー出力が下がる。RLA-MS では、レーザー出力が下がるとアブレーションが行えなくなるため、パルス幅を短くし出力密度を高くする必要がある。この短パルス化により、一般にレーザー線幅は広くなる傾向があり（不確定性理論により、時間幅を狭くすると、エネルギーの不確定性、すなわちレーザー線幅が大きくなる）、これは共鳴イオン化過程において、イオン化効率を下げる可能性がある。

そこで、短パルス化及び線幅の広帯域化が共鳴イオン化率に与える影響についての検討を行う。共鳴イオン化率は第 2 章でも述べたように、次のようなレート方程式を解くことにより求めることができる。

$$\frac{d\rho_g}{dt} = -\sigma_{2a}N^2\rho_g + \sigma_{2a}N^2\rho_e + \Gamma\rho_e \quad (5-28)$$

$$\frac{d\rho_e}{dt} = \sigma_{2a}N^2\rho_g - \sigma_{2a}N^2\rho_e - \Gamma\rho_e - \sigma_i N\rho_e \quad (5-29)$$

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \sigma_i N\rho_e \quad (5-30)$$

ここで、

σ_{2a} : 2 光子遷移断面積

σ_i : イオン化断面積

Γ : 自然放出の割合(励起準位 e の寿命の逆数)

ρ : 各準位の存在確率 (g : 基底準位、 e : 励起準位、 i : イオン)

N : 光子数密度

である。ただし、このような遷移の速さは、レーザーの周波数程度であり、 10^{-15} sec 程度と考えられるので、これより十分長い時間スケールの時のみ、このレート方程式が適用できる。また σ_{2a} の入射レーザーの周波数 ν に対する依存性は、共鳴周波数 ν_0 を中心とし半値幅 Γ (励起準位の寿命の逆数) を持つローレンツ分布で記述できる。

従来用いていた色素レーザーシステムは、パルス幅: 10 ns、レーザー線幅: 4.5 GHz (0.15 cm^{-1}) であり、本章で用いる高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステムは、パルス幅: 100 ps、レーザー線幅: 10.4 GHz (0.35 cm^{-1}) である。

ここで、共鳴イオン化の各パラメータが整備されている Cu を例にとってイオン化率について検討を行う。Cu の共鳴イオン化の各パラメータは、 σ_{2a} : $5.0 \times 10^{-42} \text{ cm}^4 \text{ s}$ 、 σ_i : $1.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 、励起準位の寿命 22 nsec である。共鳴吸収周波数(波長)の自然幅は励起準位の寿命の逆数であり、45 MHz となり、レーザー線幅と比べると非常に小さい。 σ_{2a} はレーザーの周波数に依存するので、これをレーザー周波数で畳み込み積分することにより実効的な σ_{2a} を求めることができる。実効的な σ_{2a} を、従来の色素レーザーシステムと高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステムについて求めると、それぞれ、 $5.19 \times 10^{-44} \text{ cm}^4 \text{ s}$ 、 $2.28 \times 10^{-44} \text{ cm}^4 \text{ s}$ となる。

次に、話を簡単にするため、レート方程式を単純化する。自然放出は励起準位の寿命が 22 nsec であり、パルス幅が 10 nsec 以下であることを考え、自然放出は起こらないとする。そしてまず、基底準位と励起準位が平衡に達するまでの時間について考える。

$$\frac{d\rho_g}{dt} = -\sigma_{2a} N^2 \rho_g + \sigma_{2a} N^2 \rho_e \quad (5-31)$$

$$\frac{d\rho_e}{dt} = \sigma_{2a} N^2 \rho_g - \sigma_{2a} N^2 \rho_e \quad (5-32)$$

上式のように基底・励起準位のみの遷移を考える。これを $\rho_g(0)=1$ 、 $\rho_e(0)=0$ で解くと、

$$\rho_g = \frac{1}{2} \left(1 + \exp[-2\sigma_{2a} N^2 t] \right) \quad (5-33)$$

$$\rho_e = \frac{1}{2} \left(1 - \exp[-2\sigma_{2a} N^2 t] \right) \quad (5-34)$$

となる。これより、基底・励起準位が平衡に達するまでの時定数は $1/2\sigma_{2a}N^2$ となる。これを、現在使用している代表的なレーザー出力: 100 μJ 、スポット径: 50 μm で計算すると、パルス幅: 10 ns (10^{-8} sec)、 σ_{2a} : $5.19 \times 10^{-44} \text{ cm}^4 \text{ s}$ の色素レーザーシステムでは 1.1×10^{-10} sec で、パルス幅: 100 ps (10^{-10} sec)、 σ_{2a} : $2.28 \times 10^{-44} \text{ cm}^4 \text{ s}$ の高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステムでは 2.5×10^{-14} sec となり、両者ともパルス幅

に比べて十分小さく、ほぼ瞬間的に平衡に達すると考えられる。

次に基底・励起準位が瞬間的に平衡に達すると仮定すると、 ρ_g 、 ρ_e は次のようにおける。

$$\rho_g = \rho_e = \frac{1 - \rho_i}{2} \quad (5-35)$$

これを(5-3)式に代入して解くと、

$$\rho_i = 1 - \exp\left[-\frac{\sigma_i N}{2} t\right] \quad (5-36)$$

となる。これより、イオン化率はパルス幅によらず、光子フルエンス Nt によって決定することが分かる。共鳴イオン化率はスポット径：50 μm で計算すると、レーザー出力：10 μJ で 0.23、50 μJ で 0.73、100 μJ で 0.93 となり 100 μJ でほぼイオン化は飽和することがわかる。

以上のことより、従来の色素レーザーシステムと、高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステムの両者においては、レーザー線幅、パルス幅には依らず、むしろ光子フルエンス、つまり 1 パルス当たりのレーザー出力に依存することが分かり、スポット径：50 μm 、レーザー出力：100 μJ では、共鳴イオン化率がほぼ飽和することが分かった。

5.3.2 試料表面温度及び試料蒸気の拡散

高繰り返し率化により、パルス間隔が狭まるため、各々のレーザーパルスを独立と考えて良いかといった問題も生じてくる。特に、アブレーションによって加熱された試料表面が、次のパルスまでに十分冷却されない、或いは、アブレーションで生じた試料蒸気が、次のパルスまでに十分拡散しない、と言った状況である場合、各々のレーザーパルスを独立と考えることはできないため、この点について検討を行う。

まず、理論モデル計算により求めた試料表面温度の時間変化を図 5-2 に示す。計算時間の都合上 10^{-7} sec までしか計算していないが、この結果を外挿することにより、高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステムのパルス間隔である 10^{-3} sec では、室温である 300K まで冷却されると予想される。

次に、同じく理論モデル計算により求めた、試料表面近傍圧力の時間変化を図 5-3 に示す。こちらも 10^{-7} sec までしか計算していないが、 10^{-3} sec まで外挿すると、試料表面近傍圧力が 10^{-6} Torr まで下がることが予想され、試料蒸気は十分に拡散すると予想される。

以上の理論モデル計算の結果から、アブレーションによって加熱された試料表面は、次のパルスまでには十分冷却され、また、アブレーションで生じた試料蒸気は、次の

パルスまでには十分拡散すると予想されたため、各々のレーザーパルスを独立と扱っても問題ないと予想される。

以上の検討結果をまとめると、レーザーを高繰り返し率化することにより生じると予想される弊害は、あまり問題にはならず、各々のレーザーパルスを独立に考えても良いため、高繰り返し率化することで、単純に単位時間当たりの検出限界濃度が向上できると期待される。

5.4 性能評価

実際に、RIMS に対する高繰り返し率レーザーの適用の有用性を示すため、ここでは、RIMS に基づく固体試料分析法である RLA-MS のレーザーシステムを、比較的低繰り返し率であった従来の色素レーザーシステムを高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステムに置換した改良型 RLA-MS に対する基本性能の評価を行った。基本性能として、従来型 RLA-MS と同様に元素選択性及び検出限界濃度の評価を行った。

5.4.1 元素選択性

ここで、従来型 RLA-MS システムとの比較を行うため、4.4 節と同様に試料として kovar 合金 (Ni: 29 %, Co: 17 %, Mg: < 0.1 %, Al: < 0.1 %, Fe: Balance) を用い、この中に不純物として含まれる Al を検出対象とし、同じく不純物として含まれる Mg を妨害元素とし、元素選択性を妨害成分である Mg をどれだけ抑えられるかという指標として扱うために次のように定義した。

$$\text{元素選択性} = \frac{\text{Mgイオン収量}}{\text{Alイオン収量}} \quad (5-37)$$

元素選択性を評価するため、共鳴イオン化用レーザー出力を一定にし、元素選択性を決める要因がアブレーション時に生成される非共鳴イオン化成分であるので、Al 及び Mg イオン収量のアブレーションレーザー出力依存性を調べ、その結果を図 5-4 に示す。また、元素選択性 (Mg/Al) のアブレーションレーザー出力依存性を図 5-5 に示す。このときの RIS レーザー出力は $5.7 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ である。アブレーションレーザー出力を上げるにつれて、非共鳴イオン化成分が多くなるために元素選択性が悪くなっていくことがわかる。また、 $2.1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 以下のパワーでは 10^{-3} 以下の元素選

択性 (Mg/Al) が得られることがわかる。

5.4.2 検出限界濃度

もう一つの重要な基本性能である検出限界濃度についても 4.4 節と同様に評価する。検出限界濃度とは、注目している元素の検出可能な最低濃度であり、次のように定義される。

$$\text{検出限界濃度} = \frac{C_{\text{int}}}{N_{\text{detect}}} \quad (5-38)$$

ここで、 C_{int} は測定試料中の注目元素の濃度、 N_{detect} はその測定条件での検出される注目元素イオン数である。この定義に基づき図 5-4 より求めたレーザー1 パルス当たりの Al に対する検出限界濃度のアブレーションレーザーパワー依存性を図 5-6 に示す。この出力範囲においてレーザー1 パルス当たり 1 ppm 程度の検出限界濃度が得られている。

また、これはレーザー1 パルス当たりの検出限界濃度であり、多数のレーザーパルス分のデータを蓄積することで、式(5-2)からもわかるように N_{detect} が増えるため、検出限界濃度を向上することができる。そこで、検出限界濃度を単位時間当たり書き換え、元素選択性を併せたもの図 5-7 に示す。比較のために、従来型（色素レーザーシステム）RLA-MS による結果を図 5-8 に示す。従来型 RLA-MS との比較には、元素選択性が等しくなる条件での検出限界濃度を用いた。ここでは、 ^{26}Al 検出に必要な元素選択性 (Mg/Al) が 10^{-3} での比較を行う。改良型 RLA-MS では元素選択性 10^{-3} を得られる LA レーザー出力範囲内 ($2.1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 以下) での単位時間当たりの検出限界濃度は 3 ppb/s である。従来型では、元素選択性が 10^{-3} 以下となる LA レーザー出力範囲 ($5.3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ 以下) での単位時間当たりの検出限界濃度は 300 ppb/s である。改良型（パルス幅：100 ps、繰り返し率：1 kHz）システムは、従来型（パルス幅：10 ns、繰り返し率：10 Hz）システムと比べ単位時間当たりの検出限界濃度が 100 倍向上していることが分かる。これは、従来の色素レーザーシステムを高繰り返し率 Ti:Sapphire レーザーシステムに置き換えても（パルス幅：10 ns→100 ps、繰り返し率：10 Hz→1 kHz）、アブレーション及び共鳴イオン化の特性はそれほど変わらず、各々パルスで独立であると考えても良いことを意味し、繰り返し率を上げれば上げるほど単位時間当たりの検出限界濃度を向上できるということが確認された。

5.5 改良型 RLA-MS による固体中微量核変換生成物検出の実証実験

前節において、改良型 RLA-MS を用いることで、単位時間当たりの検出限界濃度を大幅に改善できることを示した。そこで、この改良型 RLA-MS を用いた固体中微量核変換生成物検出の実証実験として、4.5 節と同様に 14 MeV 中性子により重照射した高純度 Al 中の長半減期核種 ^{26}Al の検出を試みた。

5.5.1 信号処理系の変更

高繰り返し率レーザーシステムへ変更したことに伴い、信号処理系として従来用いていたデジタルオシロスコープ (Sony Tektronics 社製、TDS-420A) では TOF 質量スペクトル波形を 1 kHz で取り込むことができないため、取り込み速度の速い横河電機製の PC ベース計測システム WE7000 に波形測定 (オシロスコープ/ディジタイザ) モジュール WE7311 (1 Gs/s、400 MHz、8 bit) を組み込んだものを使用した。これにより、Record Length: 1000 points で従来～5 波形/s であった取り込み速度が～100 波形/s と約 20 向上した。しかしながら、従来型に比べノイズを多く拾うという欠点がある。ノイズ抑制のために、データ取得後にオフラインでパルス計測をすることとした。オフラインでのパルス計測法は以下の通りである。

オフラインパルス計測法

- ① ある点において、前後各 3 点のデータと比較し、そこが最大値であれば、この点をピーク値と判断。
- ② その点のピーク値が、ベースラインの揺らぎの標準偏差の 10 倍を超えたとき、その時間にイオンを検出したとし、その時間チャンネルに 1 カウント加算。
- ③ これを全時間チャンネルで行い、全波形分積算する。

この、オフラインパルス計測はで定量性を保ちつつ測定が可能なのは、イオンが検出される頻度が非常に少ない場合のみであるが、 ^{26}Al は検出される確率が非常に低いのでオフラインパルス計測法を適用できる。

5.5.2 クラスターイオンによる干渉

ここで、高繰り返し率レーザーシステムを用いた改良型 RLA-MS においては、4.6.3 節で述べたクラスターイオンによる干渉といった発生頻度の小さい現象が顕著

に現れるため、クラスターイオンによる干渉効果についてより詳しい検討を行う。

オフラインパルス計測により、中性子照射済み Al 試料を測定して得られた質量スペクトルを図 5-9 に示す。これは 10^6 波形分積算したデータであり、LA レーザー出力： $2.7 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 、RIS レーザー出力： $5.8 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ である。不純物である ^{23}Na に加え、クラスターと思われるテールを引く成分が確認された。ここで、注目すべきは飛行時間が約 $17 \mu\text{s}$ より前ではテール部が突然消失し肩ができていているということである。この肩ができる理由を考察するため、もう一度、上で行ったクラスターイオンのモンテカルロ計算を行った。時間軸の短い方へテールを引く成分を考えればよいので、生成されるクラスターイオンとしては、代表的なものとして、 Al_2^{3+} 、 Al_2^{10+} について計算を行い、その結果を図 5-10 に示す。ここで、クラスターイオンの寿命を $0.1 \mu\text{s}$ とした。モンテカルロ計算結果からも飛行時間およそ $17 \mu\text{s}$ で肩ができていていることがわかる。この肩ができている $17 \mu\text{s}$ という時間は、多価のクラスターイオン (Al_m^{n+} , $m < n$) が現在の電極構造で飛行するときの最短の時間である。このことについてもう少し詳しく説明する。多価のクラスターイオンは、電荷が多いほど、また、加速領域で解離せずに大きな q/m (電荷質量比) で加速される時間が長いほど、大きなエネルギー、つまり大きな速度を加速領域で得るので飛行時間は短くなる。しかし、反射型 TOF-MS の場合、あまり大きな速度 (エネルギー) を得てしまうと、その後クラスターが解離し小さな q/m 値となって反射領域へ進入した場合、反射領域で反射できずそのまま抜けていってしまい、イオンは検出されない。この反射領域で反射可能な限界の速度に加速されるようなクラスターイオンが最も速くやってくるものであり、これ以上速くやってくるものはいない。現在の体系 (図 5-11、VR1 電極での 2 次イオンの生成を抑えるように、VR1 に達しないような印可電圧になっている。) で、もっとも速く検出されると予想されるイオンは、加速領域で反射可能な限界である 3900 eV のエネルギー (VR1 の印可電圧に相当、VR1 を越えた領域は電場が弱く反射できたとしても時間がかかり、結局飛行時間が長くなってしまう) を得たものであり、これを模擬したものの飛行時間を計算したもの (加速領域での飛行時間は非常に短く無視できるため、VA1 電極位置よりスタート) を図 5-10 に併せて示すが、これは $16.8 \mu\text{s}$ の飛行時間を持つ。以上のことから、図 5-9 のようにテール部に肩を持つようなスペクトルを示すのは、テール部がクラスターイオンの影響であることの証拠の一つといえる。

このようなクラスターイオンの影響を抑制するには、イオン化領域から質量分析部への行く際に中途半端な運動エネルギーを持つものがあっても、質量スペクトルに干

渉を受けないタイプの質量分析器を用いることが必要である。また、できるだけクラスターイオンを生成しないようにすることも必要である。

5.5.3 クラスターイオン干渉効果の抑制に関する検討

以上のように、極微量元素測定時にはクラスターイオンの影響が非常に大きいことが分かった。クラスターイオン抑制のための一つの手段としては、レーザー出力を下げイオン収量を落とし、クラスターイオンの生成自体を抑えることが挙げられるが、当然ながら、レーザー出力を下げることにより検出感度も下がる。このレーザー1パルスあたりの検出限界濃度の劣化分は高繰り返し率レーザーを用いることで、単位時間あたりで考えれば充分補えると考えられる。

しかし、測定時間短縮という観点から、できるだけレーザー出力を下げ検出限界濃度を落とすということは避けたいため、クラスターイオンの除去方法について考える必要がある。妨害成分となるクラスターイオンは、加速領域において途中で解離し q/m 値が変化するため、通常通り加速されるイオンとは異なるエネルギーを得る。このため、偏向電極による曲がり方が異なり、通常のイオンとは異なる軌道を描く。つまり、MCP の検出面の異なる位置で検出されていることとなる。ここで、MCP の検出面の前にスリットを設けることが考えられるが、TOF チェンバーが大型でありスリットを設置することが困難なため、とりあえず、イオンが MCP の有感領域の端に行くように偏向電極の印加電圧を調節し、通常とは異なるエネルギーを持つものを除外することとした。いま、妨害となるのは質量スペクトルの低質量側にテールを引く、通常よりエネルギー（速度）が高い成分であり、これらは偏向電極での曲がり方が小さいことから、この曲がり方の小さいものだけが MCP 有感領域に行かないように偏向電極印加電圧を調節した（通常のイオンが図 5-11 の MCP 検出器の下側の端に行くように調節した）。以上のように偏向電極印加電圧を調節した時に得られた質量スペクトルを図 5-12 に示す。これは 2×10^5 波形分積算したデータであり、LA レーザー出力： $2.3 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 、RIS レーザー出力： $5.7 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ である。この結果を見ると、 ^{27}Al の低質量側のテール部は比較的小さくなり、代わりに ^{23}Na より高質量側へテールを引いていることが分かる。これは、通常よりエネルギーの高い成分は MCP 検出器の端側へ、エネルギーの低いものは検出器の中央側へ曲がって行き、エネルギーの低い成分が強調されているためである。このようにエネルギー弁別に成功した要因の一つに、従来の色素レーザーに比べ、ここで用いた高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザー

システムのパルス幅が短いことが挙げられる。アブレーションにより生成された試料蒸気は高温であり、熱運動しているためかなり広い速度分布を持つ。この広い速度分布により、MCP において検出される位置の分布も広がる。しかし、レーザーのパルス幅が短いため、イオン化される原子の速度分布は限定され（イオン化される原子の速度分布は、RIS レーザーが照射されるタイミングにちょうど RIS レーザーのイオン化領域に入ってくる速度のものに限定される。）、MCP での検出位置分布も狭くなる。これにより、エネルギー差が僅かなものでも弁別可能となる。

図 5-12 ではレーザー出力が少し高く、クラスターイオン成分が多く ^{26}Al はかろうじて確認される程度であった。そこで、レーザー出力を少し下げることによってクラスターイオンの生成量を抑え、また偏向電極を微調整し ^{26}Al の妨害成分を極力抑えるような条件で実験を行い、得られた質量スペクトルを図 5-11 に示す。ここで積算波形数： 1×10^5 、LA レーザー出力： $2.3 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 、RIS レーザー出力： $5.1 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ である。図 5-13 では ^{26}Al のピークが明確に確認されている。

従来型 RLA-MS で得られた結果と比べ、よりはっきりと ^{26}Al のピークを確認することができ、測定時間についても従来型では 3000 秒（ 3×10^4 波形、10 Hz）かかっていたものが、改良型では 1000 秒（ 1×10^5 波形、レーザーは 1000 Hz だが波形取り込みの関係で実際は 100 Hz 分しかデータを取れていない。これを 1000 Hz で取れるようにすれば測定時間は 100 秒）と短縮することができた。従って、改良型 RLA-MS を用いることで、短時間に高精度の測定が行えることが分かる。

5.5.4 検出された ^{26}Al の量的妥当性の確認

ここで、図 5-13 で確認された ^{26}Al ピークが、 γ 線分析により検出された ^{26}Al （ $7.4 \pm 0.7 \text{ ppb}$ ）と比べ量的に妥当かどうかを検討する。検討するにあたり、図 5-13 で検出されている ^{24}Mg に着目し、この ^{24}Mg と ^{26}Al の比より ^{26}Al の定量を行う。改良型 RLA-MS システムで得られる Mg と Al のイオン収量比（元素選択性、Mg/Al）については 5.2.1 で調べており、RIS レーザー出力が $5.7 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ において図 5-5 のようになる。今回の RIS レーザー出力が図 5-5 の時とほとんど変わらないため、これをそのまま読みとることとする。今回の LA レーザー出力 $2.3 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ における Mg/Al 比を読みとると 1.6×10^{-3} が得られる。図 5-13 において検出された質量数 26 と 24 のピーク比は、（質量数 26 ピーク）／（質量数 24 ピーク）＝ $11.47/8.9=1.3$ であった。質量数 26 には同重体として ^{26}Mg が存在するが、天然存在比で $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}=11.01\%$

$\div 78.99\% = 0.14$ であるため、明らかに ^{26}Mg のみに帰因するピークでは無いことがわかる。 ^{26}Mg の分を差し引いて $^{26}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ を求めると $^{26}\text{Al}/^{24}\text{Mg} = 10.5/8.9 = 1.2$ となる。しかし、Mg は Al に対して感度が 1.6×10^{-3} 倍であるため、実際の存在量は $^{26}\text{Al}/^{24}\text{Mg} = 10.5/(8.9 \div 1.6 \times 10^{-3}) = 1.9 \times 10^{-3}$ となる。高純度 Al 試料中に存在する不純物 Mg の濃度は、試料の購入元によると 2 ppm であり、 ^{24}Mg の濃度は $2 \text{ ppm} \times 78.99\% = 1.6 \text{ ppm}$ である。したがって、今回の測定で得られた ^{26}Al の濃度は $1.6 \text{ ppm} \times (1.9 \times 10^{-3}) = 3.04 \text{ ppb}$ と見積もることができる。 γ 線分析で得られた $7.4 \pm 0.7 \text{ ppb}$ と比べて、不純物 Mg 濃度の精度等を考慮に入れれば妥当な値であるといえ、確かに ^{26}Al が検出されていると結論できる。以上ことより、改良型 RLA-MS を用いることにより極微量核変換長半減期核種 ^{26}Al の検出を実証することができたと結論できる。

5.6 まとめ

本章では、レーザー共鳴イオン化質量分析法の性能改善に関する検討として、高繰り返し率レーザーシステムの有用性について述べた。検出限界濃度の向上を目的とし、高繰り返し率レーザーの利用を提案し、固体中微量核変換生成物検出に対し、高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステム（繰り返し率：1 kHz、パルス幅：100 ps）を用いた改良型 RLA-MS システムを適用することを提案し、理論モデル計算により高繰り返し率化の影響に関する検討を行った結果、共鳴イオン化率の低下は問題なく、各々のレーザーパルスは独立に取り扱って良いという結論を得た。実際に、改良型 RLA-MS システムの基本性能を評価した結果、従来の色素レーザー（繰り返し率：10 Hz、パルス幅：10 ns）を用いたシステムに比べ、元素選択性を保ちつつ単位時間当たりの検出限界濃度が 100 倍と大きく改善されることを示した。また、この改良型 RLA-MS を用いた固体中微量核変換生成物検出の実証実験として、高純度 Al 中の長半減期核種 ^{26}Al の検出を試みた。改良型 RLA-MS の利用とともに TOF-MS の偏向電極を用いたクラスターイオン抑制を行うことで、従来型と比べより短時間でより明確に ^{26}Al を検出することに成功した。これにより、レーザー共鳴イオン化質量分析法の性能改善策として高繰り返し率レーザーシステムの利用が有用であると結論付けられる。

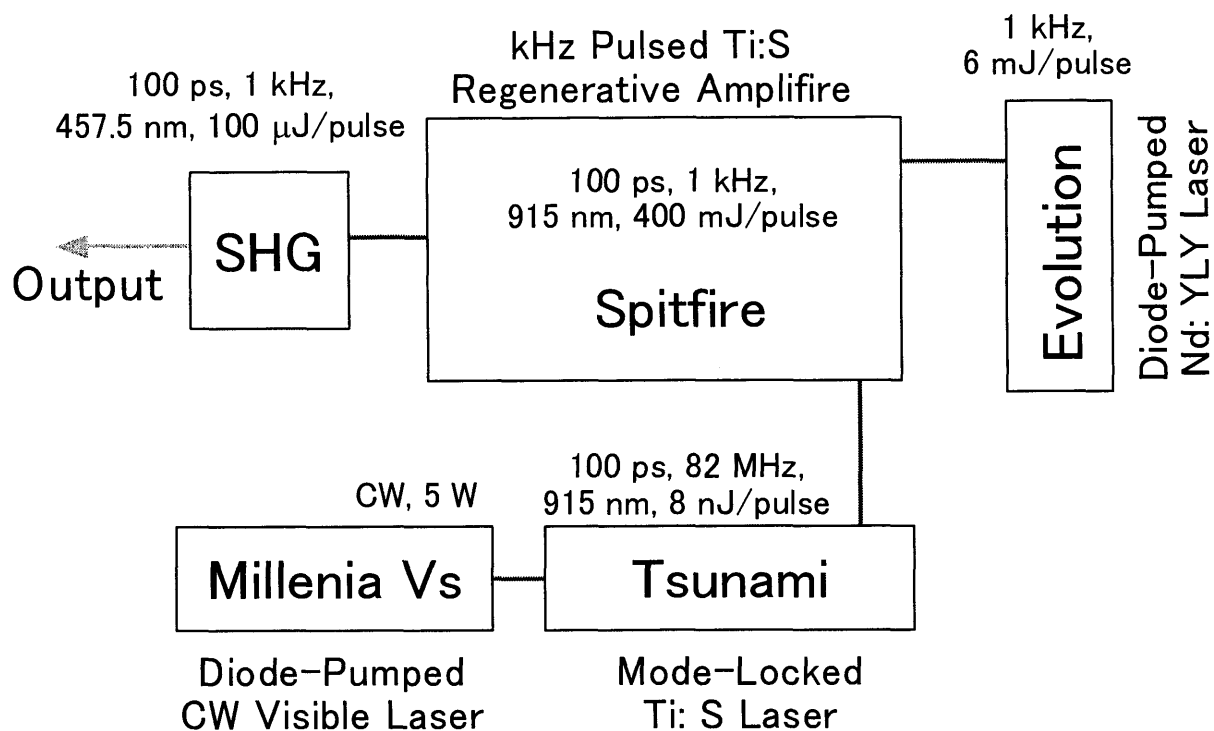


図 5-1 高繰り返し率 Ti: Sapphire レーザーシステム

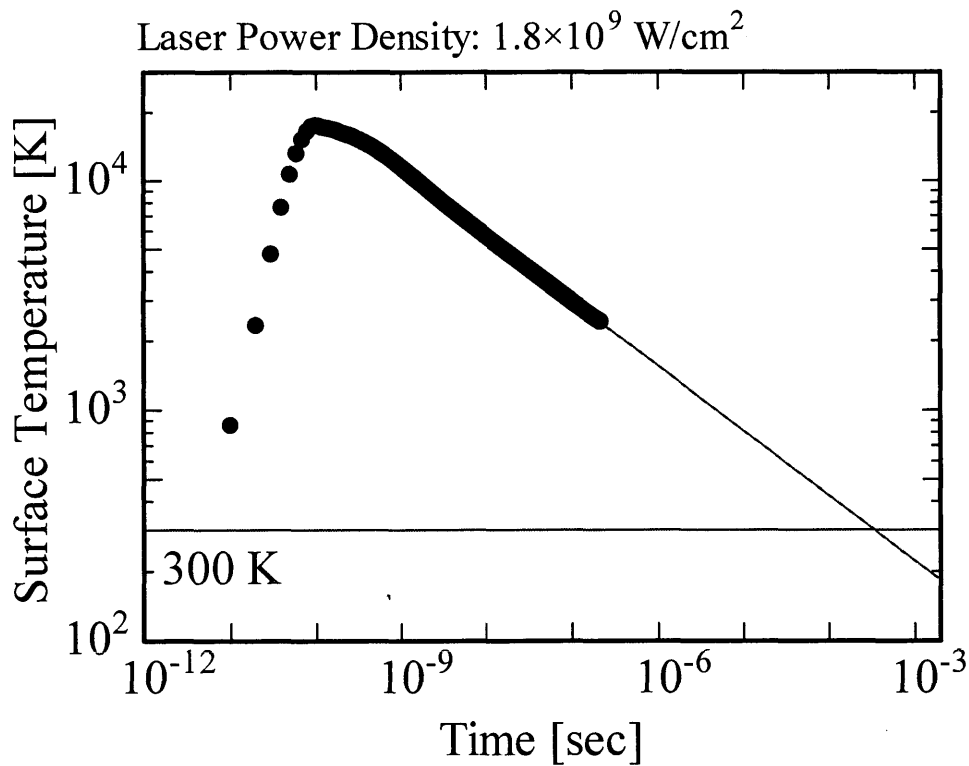


図 5-2 試料表面温度の時間変化

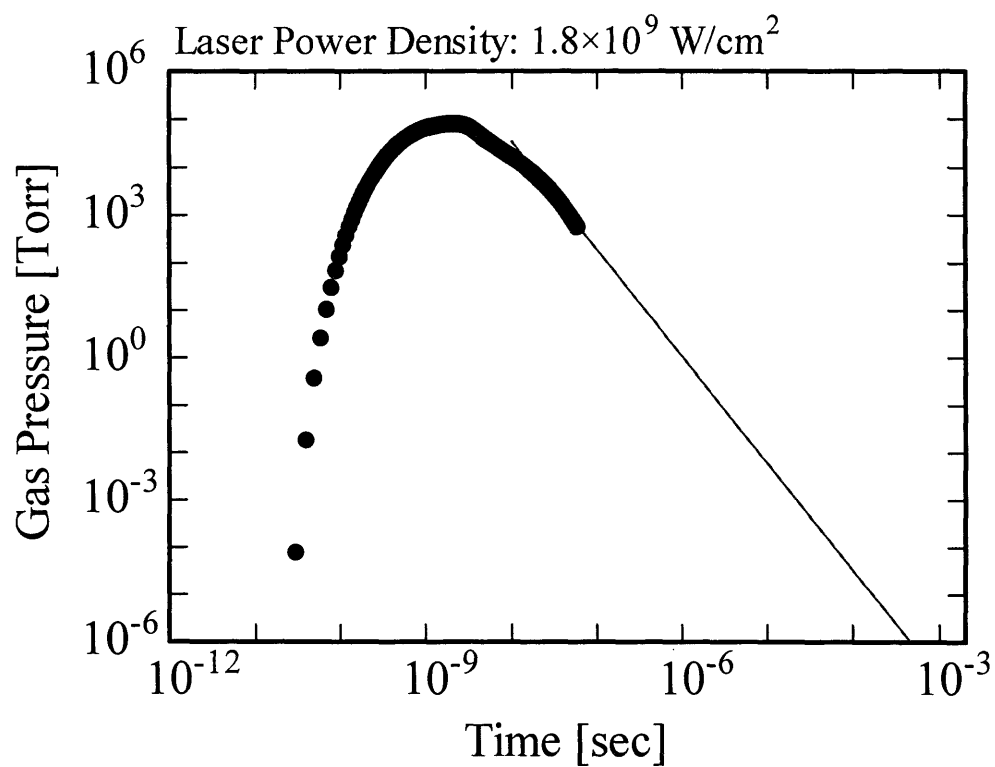


図 5-3 試料表面近傍圧力の時間変化

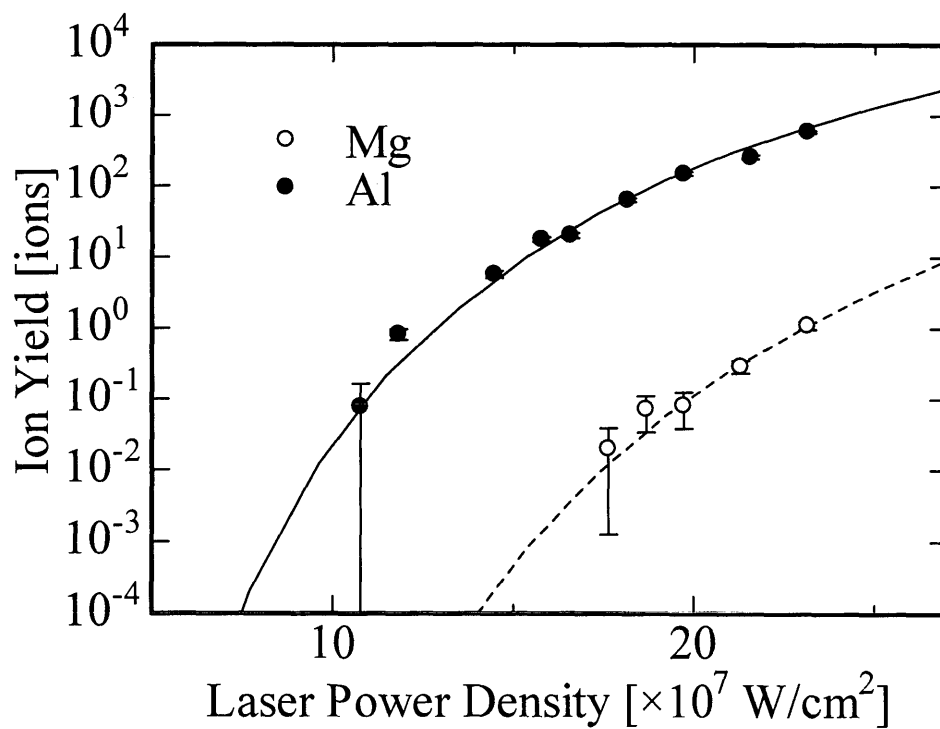


図 5-4 Al 及び Mg イオン収量の LA レーザー出力依存性

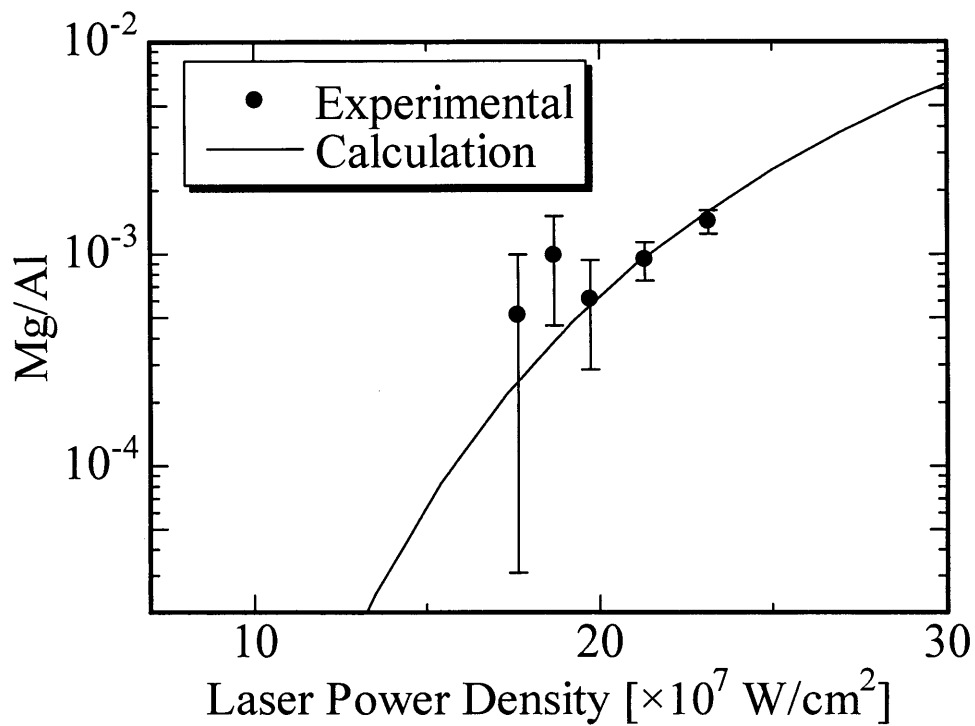


図 5-5 元素選択性 (Mg/Al) の LA レーザー出力依存性

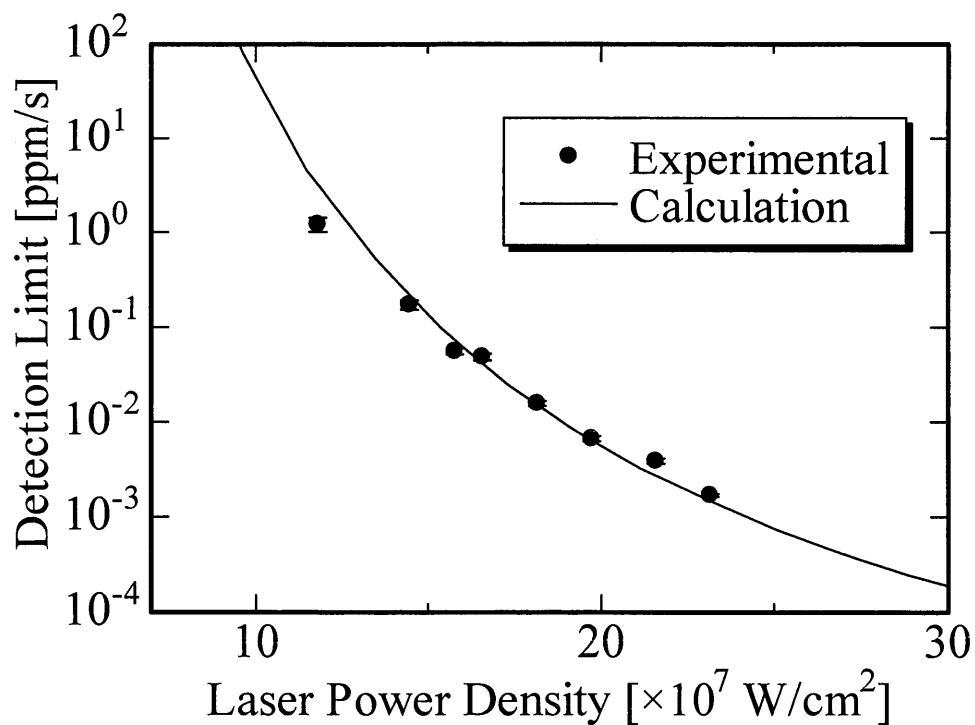


図 5-6 Al に対する検出限界濃度の
LA レーザー出力依存性

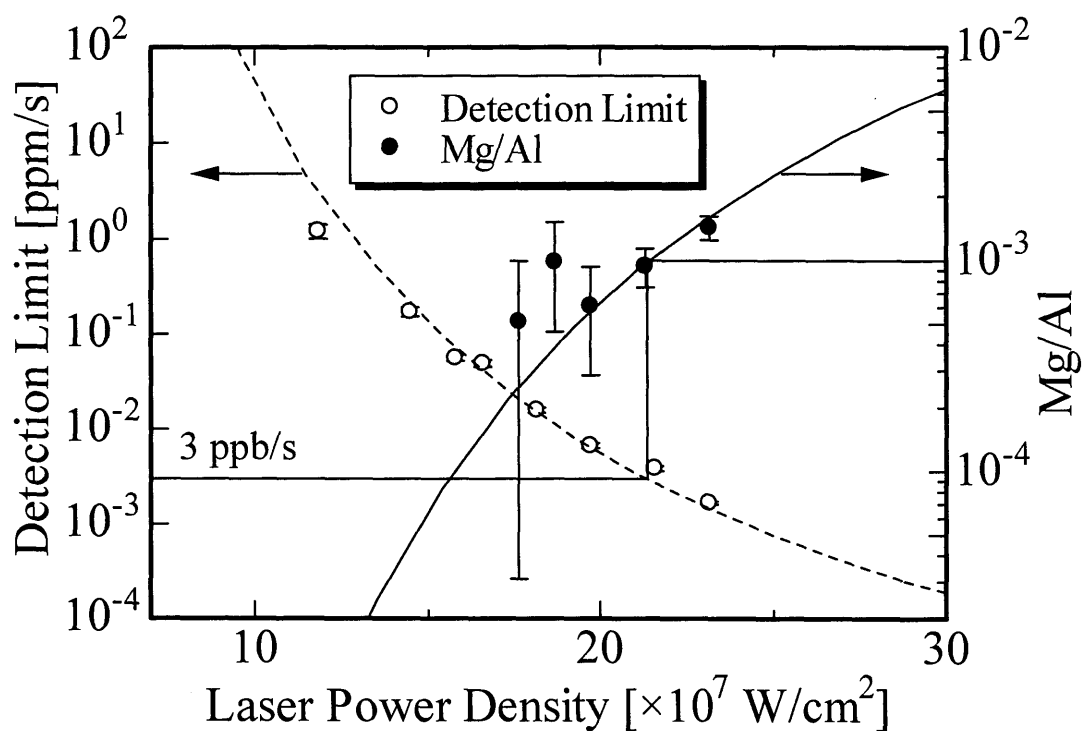


図 5-7 改良型RLA-MS の元素選択性及び検出限界濃度の
LA レーザー出力依存性

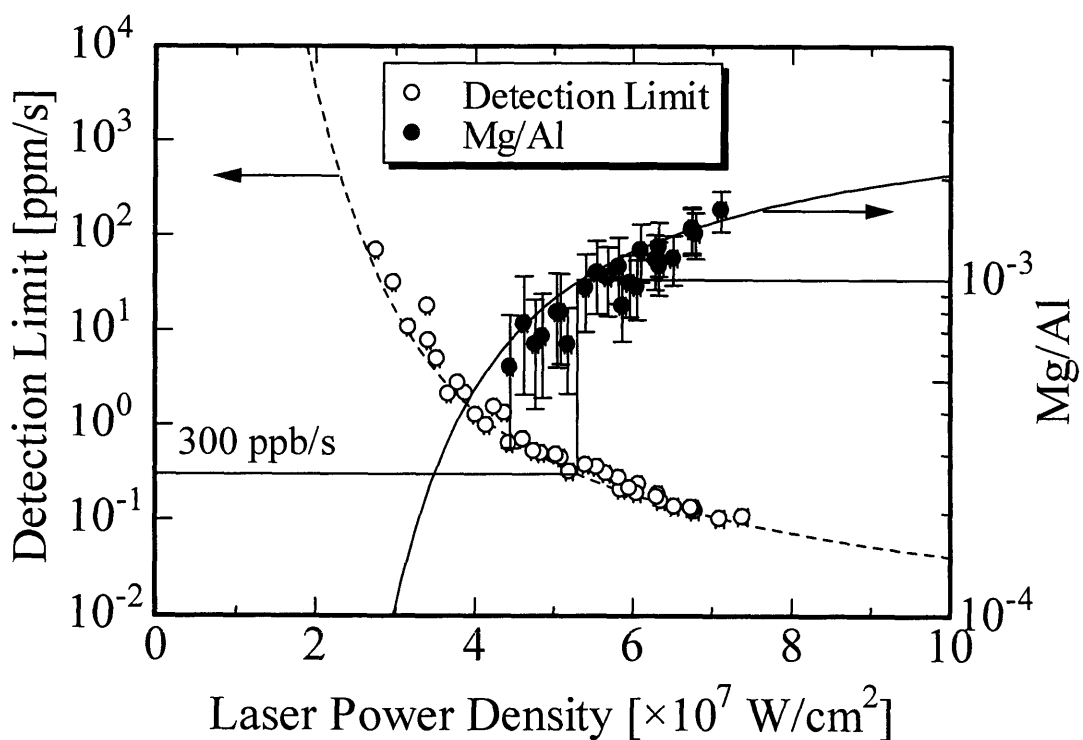


図 5-8 従来型RLA-MS の元素選択性及び検出限界濃度の
LA レーザー出力依存性

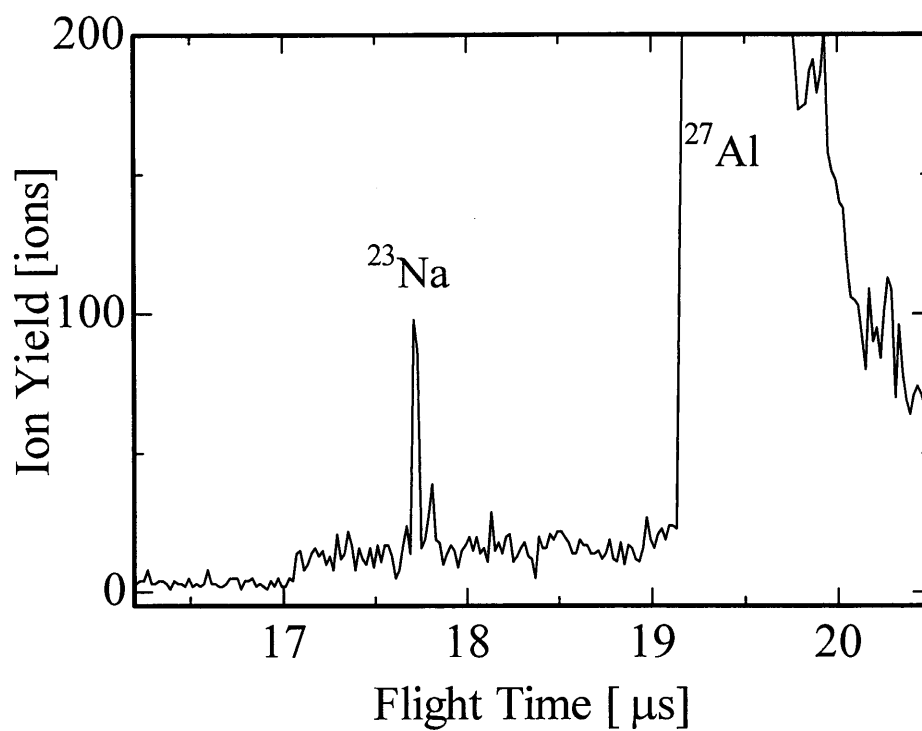


図 5-9 改良型 RLA-MS システムにより得られた
中性子照射済 Al の質量スペクトル

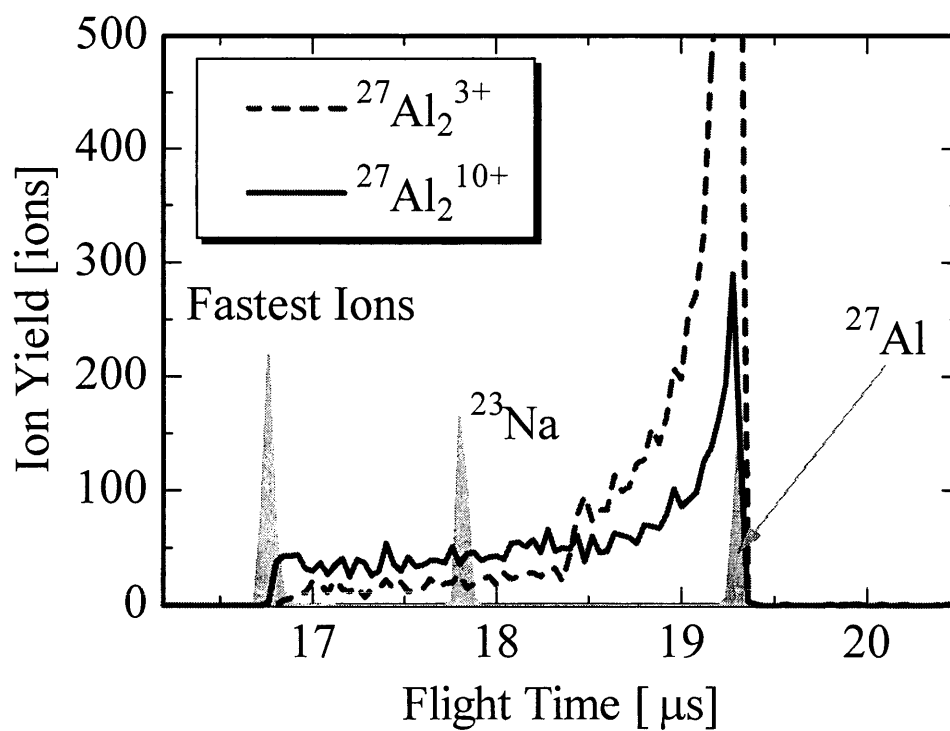


図 5-10 モンテカルロ計算により得られた
多価クラスターイオンの質量スペクトル

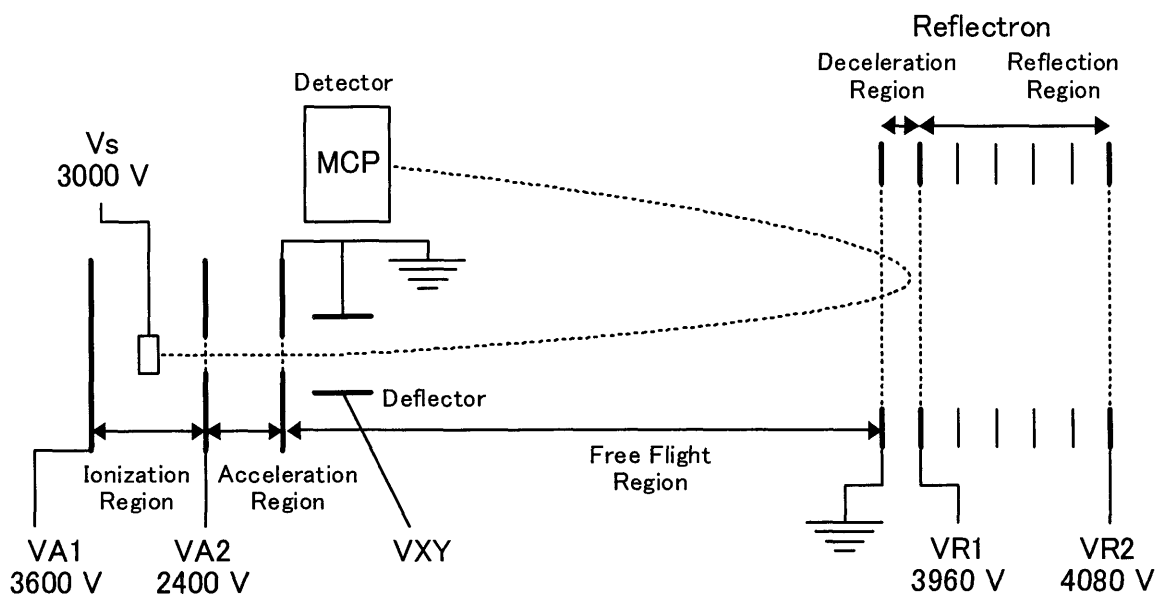


図 5-11 TOF-MS 電極構造

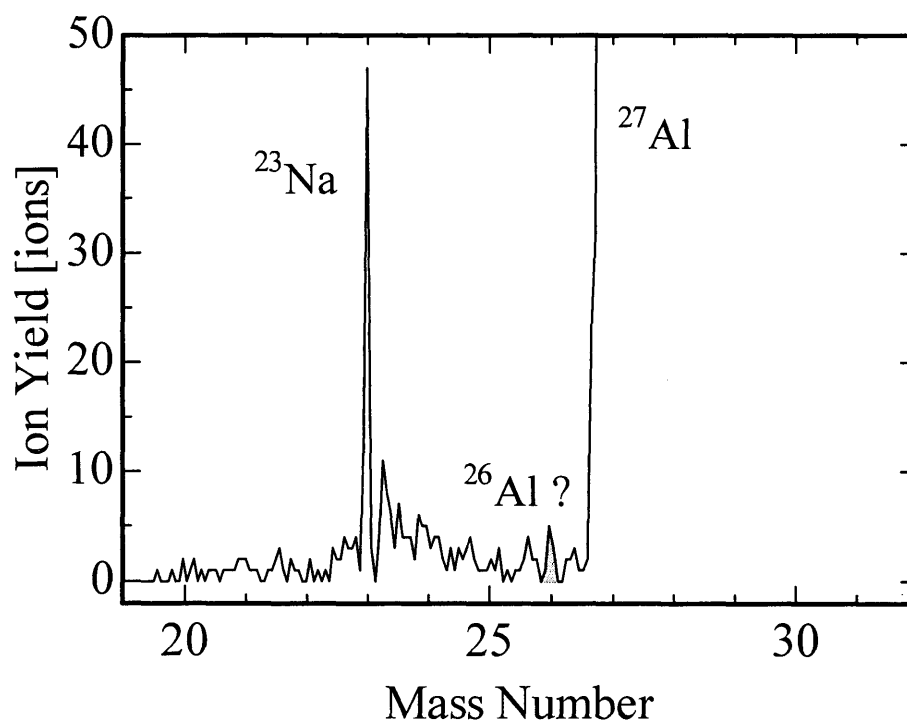


図 5-12 偏向電極印加電圧調節後に中性子照射済 Al より得られた質量スペクトル

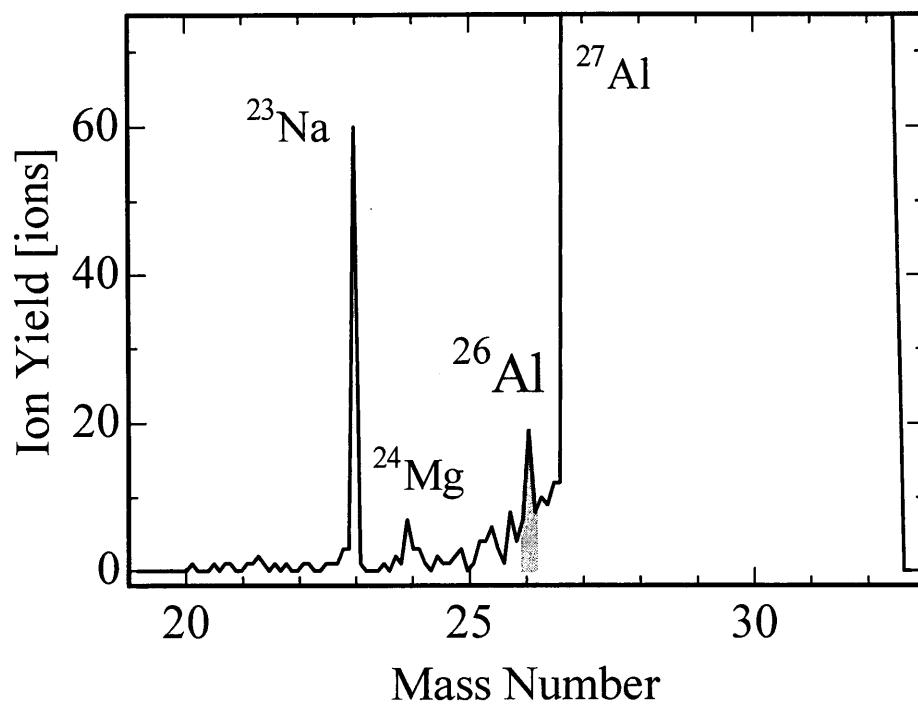


図 5-13 最適な偏向電極印加電圧調、レーザー出力に調節後、中性子照射済 Al より得られた質量スペクトル

第6章 結論及び今後の展望

6.1 結論

本研究では、元素選択性を持ち高感度な極微量元素分析手法であるレーザー共鳴イオン化質量分析法を原子力計測技術へ適用し、原子力計測技術のさらなる高度化を図った。

レーザー共鳴イオン化質量分析法を気体分析、固体分析に大別し、それぞれについて原子力計測技術へ適用するのに最適な手法の開発を行い、実験と理論に基づく基本性能の評価とともに、高速炉破損燃料検出及び位置決めシステム及び核変換生成長半減期核種の直接検出による中性子ドシメトリーへの具体的な応用例での実証実験を通し、本手法の有用性を示した。

これらの研究を通して得られた成果を要約すると、以下のようになる。

- (1) レーザー共鳴イオン化質量分析法の原子力計測技術に適したシステムの設計を目的とし、レーザー共鳴イオン化分析法に基づく固体分析法である共鳴レーザーアブレーションの理論モデルを構築し、基礎実験を通してその妥当性を示した。さらに、この理論モデルにより、共鳴レーザーアブレーション質量分析法におけるアブレーションの最適レーザーエネルギーを見積もることができることが分かった。
- (2) レーザー共鳴イオン化質量分析法による気体分析の原子力計測技術への適用例として、高速炉破損燃料検出及び位置決め法に着目し、本手法の適用性について評価し、さらに、実際の高速実験炉「常陽」で採取した模擬漏洩タグガス試料を用い、レーザー共鳴イオン化質量分析法を用いたタグガス分析による高速炉破損燃料検出及び位置決め法の実証実験を行い、約 30 分の測定時間でカバーガスへ漏洩したタグガス (10^{-2} ppm) の検出に成功した。これにより、レーザー共鳴イ

オン化質量分析法の原子力計測技術への適用をはじめて実証することに成功したと言える。

- (3) 原子力計測技術の一つである中性子ドシメトリーへの応用を目指し、共鳴レーザーアブレーション質量分析法による固体分析法の開発を行うとともにその性能評価を行った。さらに共鳴レーザーアブレーション質量分析法に基づく中性子ドシメトリー法の一例として、固体中極微量長半減期核種 ^{26}Al 検出の実証実験を行ったところ、クラスターイオン干渉効果の抑制等の工夫を加えることにより、 ^{26}Al のピークを確認できた。これにより、レーザー共鳴イオン化質量分析法に基づく簡便な固体分析法である共鳴レーザーアブレーション質量分析法の中性子ドシメトリーへの適用の可能性が示せた。
- (4) レーザー共鳴イオン化質量分析法の性能改善に関する検討として、高繰り返し率レーザーシステムの利用による検出限界濃度の改善を試みた。高繰り返し率レーザーシステムの利用により検出限界濃度は大幅に改善され、この高繰り返し率レーザーシステムを組み込んだ改良型 RLA-MS により、固体中極微量長半減期核種 ^{26}Al 検出を試みた結果、 ^{26}Al をより短時間でより明確に検出することができた。これにより、共鳴イオン化質量分析法の性能改善策として高繰り返し率レーザーシステムの利用が有用であると結論付けられる。

以上のように、本研究では、気体及び固体試料に対するレーザー共鳴イオン化質量分析法の原子力計測技術への適用に関して、システム設計に必要な基本特性及び実験で初めて明らかとなった重要な知見の提供とともに、上述の2つの具体的な応用例でその方法論の妥当性及び結果の有効性を示した。即ち、本研究の目的であるレーザー共鳴イオン化質量分析法を用いた極微量同位体分析に基づく原子力計測技術の高度化の実証に成功したと結論付けられる。

6.2 今後の展望

近年のレーザー技術の目覚ましい発展により、レーザー出力はどんどん向上してお

り、本手法のさらなる高感度化が見込まれる。また、狭帯域レーザーの発展により、現在の元素選択的検出からさらに進んで遷移波長の同位体シフトを利用した同位体選択的検出も可能となるであろう。これらに伴い、本手法の適用範囲はさらに広がり、多種多様な分析と従来の原子力計測技術との相互補完或いは置換により、より高度な原子力計測技術体系の構築が期待される。

また、システムの簡素化、運転操作性、特にレーザーシステムの安定性寿命の向上等を視野に入れ、レーザー共鳴イオン化質量分析法を用いた極微量同位体分析に基づく原子力計測技術の実用化を目指した研究展開が望まれる。

これらに加えて、本研究で開発した手法は極微量の元素及び同位体分析の有力な手段であり、今後、原子力計測の分野のみならず、より一般的かつ広範な分野への成果波及と応用展開も期待される。

謝辞

本研究を進め、また本論文を執筆するにあたり、名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻井口哲夫教授には研究全体について数々の貴重な御助言をいただき、また、研究とは何たるかを含め御指導していただきました。論文審査の副査として、原子核工学専攻森田健治教授、環境量子リサイクル研究センター榎田洋一教授には数多くの貴重な御意見をいただきました。また、博士論文予備審査委員として量子工学専攻長崎正雅助教授、結晶材料工学専攻八木伸也助教授には数多くの貴重な御意見をいただきました。産業技術総合研究所主任研究員と兼任であります本学原子核工学専攻瓜谷章助教授には数多くの貴重な御助言、御指導していただきました。また、原子核専攻河原林順助手にも数多くの貴重な御助言、御指導していただきました。

東京大学大学院工学系研究科附属原子力工学研究施設の小野双葉助手には施設での実験手続き等御協力いただくとともに数々の貴重な御意見をいただきました。核燃料サイクル開発機構の原野英樹博士には数多くの貴重な御助言、御指導していただきました。また、原子力研究所の西谷健夫博士には、試料の中性子照射など御協力いただくとともに数々の貴重な御意見をいただきました。

井口研究室において私とともに共鳴イオン化質量分析法に関する研究を進めてくれた関西電力（株）の荻田利幸君、富士通（株）の恒川裕輔君には、実際の実験データの取得、解析など本研究に関わる数多くの側面において御協力をいただきました。また、研究室の卒業生、院生、4年生の皆様には学生生活においてともに学び、ときにはお酒を酌み交わしながら研究に関することのみならず数多くの御助言していただきました。

このように、本論文の執筆に当たっては、多くの方々に支えられてまいりました。ここに、御助言、御協力いただいた皆様に深く感謝いたします。

Appendix A レーザー共鳴イオン化分光の理論

ここでは、レーザー共鳴イオン化分光の理論について述べるが、まず A.1 で光と原子の相互作用、A.2 でエネルギー準位構造と遷移選択則について詳しく述べる。

A.1 光と原子の相互作用

原子が光子を共鳴吸収、誘導放出するという現象は、原子の軌道電子と光の作る電磁場との相互作用である。それ故、原子の共鳴吸収、誘導放出を考える場合、単独の原子が振動する電磁場中に置かれた場合を、量子力学的に考えれば良い[28]。

電磁波が無い場合の原子の波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ は、その力学構造を記述するハミルトニアンを \mathbf{H}_0 として、次のシュレディンガー方程式で求められる。

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{H}_0 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A-1})$$

\mathbf{H}_0 が時間に関し一定の場合には、一般に波動関数は場所と時間を変数分離した形として、次式のように書ける。

$$\psi_l(\mathbf{r}, t) = u_l(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{iE_l}{\hbar} t\right] \quad (\text{A-2})$$

ここで、 E_l は準位 l のエネルギーである。この空間部分 $u_l(\mathbf{r})$ は式(A-1)、(A-2)より、次のような関係を満たす。

$$\mathbf{H}_0 u_l(\mathbf{r}) = E_l u_l(\mathbf{r}) \quad (\text{A-3})$$

次に、電磁波中にある原子の状態を記述する波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は、電磁波との相互作用のハミルトニアン \mathbf{H}_i を摂動として加え、次のシュレディンガー方程式より求められる。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_i) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A-4})$$

ここで、 \mathbf{H}_i は、

$$\mathbf{H}_i = -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{E}(t) \quad (\text{A-5})$$

とし、これは古典的には、電界 \mathbf{E} 中に置かれた電気双極子モーメント μ_e のポテンシャルエネルギーを与える式であり、ここではそれを演算子化したものである。電子が複数個ある場合にはその和をとって次のように書ける。

$$\mu_e = \sum_j e \mathbf{r}_j \quad (\text{A-6})$$

電界としては、 x 方向に偏光した角周波数 ω の正弦電磁場とし、ここでは次のように仮定する。

$$E_x(t) = E_x \cos \omega t = E_x (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (\text{A-7})$$

式(A-4)を解くために、波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を式(A-2)の $\psi_l(\mathbf{r}, t)$ を用いて次のように展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l(t) \psi_l(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l(t) u_l(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{iE_l}{\hbar} t\right] \quad (\text{A-8})$$

ここで、 $|a_l(t)|^2$ は原子が準位 l を占める確率である。この式(A-8)を式(A-4)に代入して、

式(A-3)を使うことにより、次式が得られる。

$$\sum_l i\hbar \frac{d a_l(t)}{dt} u_l(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{iE_l}{\hbar} t\right] = \lambda \sum_l a_l(t) \mathbf{H}_i u_l(t) \exp\left[-\frac{iE_l}{\hbar} t\right] \quad (\text{A-9})$$

この式の両辺に左側から $u_k^*(\mathbf{r})$ をかけ、全空間にわたって積分すると次式が得られる。

$$\sum_l i\hbar \frac{d a_l(t)}{dt} \exp\left[-\frac{iE_l}{\hbar} t\right] \int u_k^* u_l dv = \lambda \sum_l a_l(t) \exp\left[-\frac{iE_l}{\hbar} t\right] \int u_k^* \mathbf{H}_i u_l dv \quad (\text{A-10})$$

u_l は規格直交化されているので、次のような関係がある。

$$\int u_k^* u_l dv = \delta_{kl} \quad (\text{A-11})$$

δ_{kl} はクロネッカーの δ 記号である ($k=l$ で $\delta_{kl}=1$ 、 $k \neq l$ で $\delta_{kl}=0$)。従って式(A-10)は次のようになる。

$$i\hbar \frac{d a_l(t)}{dt} = \lambda \sum_l a_l(t) H_{kl} \exp(i\omega_{kl} t) \quad (\text{A-12})$$

ここで、 H_{kl} と ω_{kl} は次式で表される。

$$H_{kl} = \int u_k^* \mathbf{H}_i u_l dv \quad (\text{A-13})$$

$$\omega_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar} \quad (\text{A-14})$$

次に、 $a_l(t)$ を λ のべき級数に展開する。

$$a_l(t) = a_l^{(0)}(t) + \lambda a_l^{(1)}(t) + \lambda^2 a_l^{(2)}(t) + \dots \quad (\text{A-15})$$

式(A-15)を式(A-12)に代入し、両辺の l の同じべきの項が等しいとすると、次の関係が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d a_k^{(0)}(t)}{dt} &= 0 \\ \frac{d a_k^{(1)}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_l a_k^{(0)}(t) H_{kl} \exp(i \omega_{kl} t) \\ \frac{d a_k^{(2)}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_l a_k^{(1)}(t) H_{kl} \exp(i \omega_{kl} t) \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-16})$$

電磁界がかかる以前には、原子は準位 m にあったとして、 $t=0$ で $a_m=1$ 、 $a_l=0$ ($l \neq m$)を初期条件にとる。式(A-16)の第1式より $a^{(0)}$ は時間的に一定でなければならない。従って、電磁界の印加によって引き起こされた遷移は、 $a^{(1)}$ の項から導出され、式(A-16)の第2式より次式のようなになる。

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H_{km} \exp(i \omega_{km} t) dt \quad (\text{A-17})$$

式(A-5)、(A-7)を代入して積分すると次式のようなになる。

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{\mu_{km}^x}{\hbar} E_x \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{km} + \omega)t] - 1}{\omega_{km} + \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{km} - \omega)t] - 1}{\omega_{km} - \omega} \right\} \quad (\text{A-18})$$

ここで、

$$\mu_{km}^x = \int u_k^* \mu_e u_m dv = \int u_k^* e r u_m dv \quad (\text{A-19})$$

と表され、 μ_{km}^x は電気双極子モーメントの行列要素と呼ばれる。準位 k, l 間で、この μ_{km}^x が0で無い場合には遷移が起こることとなり、このような機構による遷移を電気双極子遷移と呼ぶ。

式(A-18)の第1項は、 $E_m > E_k$ のとき、電磁界の角周波数 ω が $\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$ の近くで極大となり、準位 m より低い準位への遷移が起こることを示す。これは誘導放射に対応する現象である(図 A-1)。同様に、第2項は $E_m < E_k$ のところに極大値があるので、吸収を表している(図 A-2)。

次に、式(A-18)の第1項より、準位 m から k への誘導放射の遷移確率を求める。こ

ここで入射電磁波を白色光と仮定し、その時の遷移確率を求める。式(A-18)の第1項の2乗を全周波数にわたって積分し k 準位の存在確率を求めると次のようになる。

$$\left| a_k^{(1)}(t) \right|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \left| a_k^{(1)}(t, \nu) \right|^2 d\nu = \frac{|\mu_{km}^x|^2 E_x^2}{\hbar^2} t \quad (\text{A-20})$$

この式より、時間に比例して準位 k の占有確率が増していくこと、その確率は電磁波の強さ E_x^2 に比例していることがわかる。準位 m より k への単位時間あたりの遷移確率を、電磁波のエネルギー密度 $\rho(\nu)$ の比例定数として、 B_{mk} とおくことにすると次のようになる。

$$B_{mk} \rho(\nu) = \frac{d \left| a_k^{(1)} \right|^2}{dt} \quad (\text{A-21})$$

ここで電界は式(A-7)で表され、電磁波のエネルギー密度は、

$$\rho(\nu) = \frac{\varepsilon E_x^2}{2} \quad (\text{A-22})$$

であるので、次式が導出される。

$$B_{mk} = \frac{|\mu_{km}^x|^2}{2\varepsilon \hbar^2} \quad (\text{A-23})$$

同様に、式(A-18)の第2項より吸収の遷移確率 B_{km} を求めると、全く同じ結果を得る。このことより、吸収と誘導放出は同じ確率で起こることが示される。

$$B_{mk} = B_{km} \quad (\text{A-24})$$

ここまでは1次の摂動項について考えてきたが、ここからは2次の摂動項 $a^{(2)}$ について考える。 $a^{(2)}$ は、式(A-16)の第3式を解くことにより求められる。式(A-16)に式(A-13)、(A-18)、(A-19)を代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d a_k^{(2)}(t)}{dt} = & \frac{i}{\hbar^2} E_x^2 \sum_l \mu_{kl}^x \mu_{lm}^x \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{lm} + \omega)t] - 1}{\omega_{lm} + \omega} \right. \\ & \left. + \frac{\exp[i(\omega_{lm} - \omega)t] - 1}{\omega_{lm} - \omega} \right\} \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \} \exp(i\omega_{kl} t) \end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

この式の右辺を時間積分することによって $a_k^{(2)}$ が得られるが、その中に次のような項が含まれる。

$$a_k^{(2)}(t) = \cdots + \frac{E_x^2}{\hbar^2} \sum_l \mu_{kl}^x \mu_{lm}^x \frac{\exp\{i(\omega_{km} - 2\omega)t\} - 1}{(\omega_{lm} - \omega)(\omega_{km} - 2\omega)} + \cdots \quad (\text{A-26})$$

この項により、準位 m から k への遷移に際して、式(A-26)は、

$$\omega = \frac{\omega_{km}}{2} = \frac{E_k - E_m}{2\hbar} \quad (\text{A-27})$$

の時に極大値をとる。これは、準位 k と m の間のエネルギーの半分のエネルギーを持つ電磁波を入射したときに、遷移確率が極大値をとるということであり、2つの光子を吸収して準位 m から k へ遷移したと解釈される。これは二光子吸収と呼ばれる現象である(図 A-3)。

このときの遷移確率は、式(A-26)の項を2乗することで求められる。前述した一光子吸収の遷移確率が電界 E の2乗あるいはエネルギー密度 ρ に比例するのに対し、二光子吸収の遷移確率は E^4 あるいは ρ^2 に比例する。

また、もっと高次の摂動を考えると、多光子遷移について考えることができる。

A.2 エネルギー準位構造と遷移選択則

前節では、電気双極子モーメントの行列要素が0でない、つまり、電気双極子遷移が許容遷移であること前提に話を進めたが、本節では、遷移が許容されるのか否か、いわゆる遷移の選択則について述べる。なお、選択則を説明するのには欠かすことのできないエネルギー準位構造についても併せて述べる[29]。

まず最も簡単な水素原子について考える。原子核である陽子が原点に静止しており、電子の座標を \mathbf{r} とすると、シュレディンガー方程式は次のようになる。

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu_H} - \frac{e^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = W \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A-28})$$

ここで、 $r = |\mathbf{r}|$ 、 $-e$ は電子の電荷、 W は系のエネルギー、 $mM = mM/(m+M)$ [m, M は電子、陽子の質量] は換算質量である。この方程式の解は極座標 (r, θ, φ) を用いることにより、

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{A-29})$$

の形に書けることが知られている。 $R_{nl}(r)$ はラゲールの陪多項式を使って表される。式(A-29)で表される状態のエネルギーは $W = -\mu_H e^4 / 2\hbar^2 n^2$ で与えられ、これは主量子数 n のみで決まり、 l, m の値によらない。また、 n, l, m の間には $0 \leq l \leq n-1$ 、 $-l \leq m \leq l$ なる関係がある。なお、 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ の状態を記号 s, p, d, f, g, ... と表すのが普通である。また、 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は l の偶奇性をもっており、 l が偶数であれば $\psi(-r) = \psi(r)$ 、 l が奇数であ

れば $\psi(-r) = -\psi(r)$ 、 l の偶奇がそのままパリティの偶奇となる。

いま、電子の軌道角運動量に対応するベクトル演算子を l とすると、 Y_{lm} は l^2 ならびに l の z 成分 l_z の固有関数であり、

$$\begin{aligned} l^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ l_z Y_{lm}(\theta, \varphi) &= m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (\text{A-30})$$

が成り立つ。つまり $\sqrt{l(l+1)}\hbar, m\hbar$ は軌道角運動量の大きさとその z 成分の大きさを表している。電子はもう一つスピン角運動量をもっており、これに対応する演算子を s とすると、 s^2, s_z の固有値は $3\hbar^2/4, \pm\hbar/2$ である。これを $s=1/2, m_s=\pm 1/2$ と表現する。さらに軌道角運動量とスピン角運動量の間にはスピン軌道相互作用と呼ばれる相互作用があり、そのハミルトニアンは、

$$\mathbf{H}_{so} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (\text{A-31})$$

の形に書かれる。この相互作用を考慮すると電子の状態は m や m_s ではうまく指定することができず、その代わりに n, l, j, m_j で指定される。ここで、 j, m_j は全角運動量 $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ の大きさ及びその z 成分の大きさである。このような水素原子に対する遷移の選択則は $\Delta l = \pm 1, \Delta s = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$ で与えられる。つまり、遷移によってパリティの偶奇が変わらなければならない。

次に多電子原子、つまり、 N 個 ($N \geq 2$) の電子を持つ原子を考える。スピン軌道相互作用のハミルトニアン \mathbf{H}_{so} を無視すると、 N 個の電子を持つ原子に対するシュレディンガー方程式は次式のようにになる。

$$\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ne^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = W \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{A-32})$$

ここで、 $r_i = |\mathbf{r}_i|$ 、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である。この、この方程式を正確に解くことはできないのでいろいろな近似を使う。まず、一つ一つの電子がそれぞれの軌道をもって運動しているとし、 N 個の電子系の波動関数をそれぞれの電子の軌道関数の積で表すこととする。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{A-33})$$

これをハートリー近似という。さらに $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ を求めるのに、電子 i に対する他の電子のクーロン相互作用の効果を平均的なもので置き換え、方向についても平均し、球対称のポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{r}_i)$ で表されるものとする。これを中心力場の近似という。

このとき、注目する 1 個の電子に対するシュレディンガー方程式は、

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ne^2}{r} + V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = W \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A-34})$$

となるが、この解は、式(A-29)と同じ形に書くことができる。もちろん $R_{nl}(r)$ は水素原子の場合とは異なるが、角度部分は同じで、軌道関数は n, l, m で指定される。この場合、エネルギーは n のみだけでなく l にも依存する。これは、角運動量の大きい電子は核から離れた軌道を通り、その場合には核からの引力が他の電子により遮蔽され、束縛エネルギーが小さくなるからである。このため、同じ n でも l の値の大きい方がエネルギーは高くなる。

全系の波動関数である式(A-33)をつくるには、このような軌道に N 個の電子を詰めれば良く、この詰まり方を電子配置と呼ぶ。なお、スピンまで考慮すれば、パウリの原理により n, l, m, m_s で区別されるどの軌道にも電子は 1 個しか入ることはできない。従って、 n と l で指定される軌道（これを殻という）には $2(2l+1)$ 個の電子は入ることができるが、満員になるとそれ以上電子は入れなくなる。このようにこれ以上電子を入れられない殻を閉殻という。閉殻は全体として角運動量を持たない。光吸収は電子をある軌道から空いた軌道へ励起する過程に対応し、原子の光学的性質も、通常やはり電子が占める殻の中で最もエネルギーの高い殻あたりで決まる。

閉殻の場合には電子の状態は一通りしかないが、軌道が部分的にしか占められていない開殻の場合には、一つの電子配置によっても多くの状態ができ、それらのエネルギーはいろいろな値をとる。これらの状態は角運動量によって区別される。特に、 \mathbf{H}_{SO} を無視する近似では、軌道角運動量とスピン角運動量とは独立であり、電子系全体の軌道角運動量 \mathbf{L} とスピン角運動量 \mathbf{S} は各電子に対する運動量の和として $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$, $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ と書くことができ、 $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2$ の固有値は $L(L+1)\hbar^2$, $S(S+1)\hbar^2$ となる。

この近似では状態を量子数 L と S で分類することができるが、 L と S で指定された状態は $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退している。これを LS 多重項と言い、 ^{2S+1}L のように表す。ただし、 L の部分は 0,1,2,3,4... の代わりに S,P,D,F,G... の記号が使われる。

上述のように、 \mathbf{L}, \mathbf{S} が各電子の \mathbf{l}, \mathbf{s} のベクトル和でつくられる場合を LS 結合あるいはラッセルサウンダース結合という。これは \mathbf{H}_{SO} の小さい、原子番号のあまり大きくない原子ではよい近似である。なお、全角運動量を $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ とすると、 \mathbf{J}^2, J_z の固有値は $J(J+1)\hbar^2, M\hbar$ であり（ただし、 $J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S, M = -J, -J+1, \dots, J$ ）

$+1, \dots, J$)、この結合では、 L, S, J, M によって状態をうまく指定できる。その原子のエネルギー準位はしばしば最も寄与の大きいラッセル-サウンダース状態を使い $^{2S+1}L_J$ のように表して区別される。

$\mathbf{H}_{\text{so}} = \sum_j \xi(r_j) \mathbf{l}_j \cdot \mathbf{s}_j$ を無視すると、準位のエネルギーは J によらないが、LS 結合を

仮定した上で \mathbf{H}_{so} を考慮すると、 $\mathbf{H}_{\text{so}} = \lambda(S, L) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と書くことができ、

$$\langle LSJM | H_{\text{so}} | L'S'J'M' \rangle = \frac{\lambda(S, L) \hbar^2}{2} \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\} \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (\text{A-35})$$

の関係から、 L, S が同じで J の異なる準位は分裂することとなり、スピン軌道相互作用が小さいときは、これでスペクトルに現れる微細構造を説明できる。

ラッセル-サウンダース状態間の電気双極子遷移に関しては、選択則は $\Delta L = 0, \pm 1$ (ただし $L=0 \rightarrow 0$ は除く)、 $\Delta S = 0$ 、 $\Delta J = 0, \pm 1$ (ただし $J=0 \rightarrow 0$ は除く) となる。通常一つの遷移には1個の電子が関与するから、電子配置は1個の電子のみが $\Delta l = \pm 1$ を満足するように変化しパリティも変化する。ここで述べた選択則は1つの光子が関与する遷移に対するものである。2光子遷移に対する一般的な選択則は $|\Delta J| \leq 2$ であり、かつパリティは変化する。

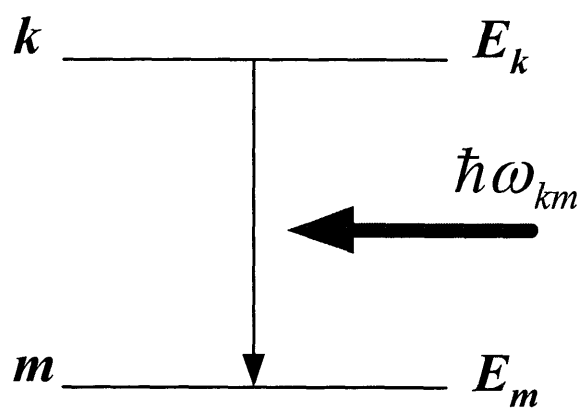


図 A-1 誘導放出

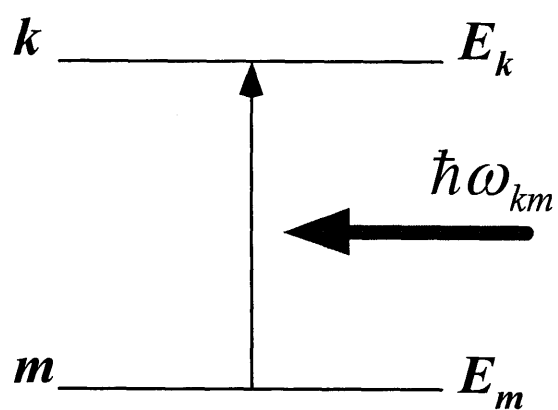


図 A-2 共鳴吸収

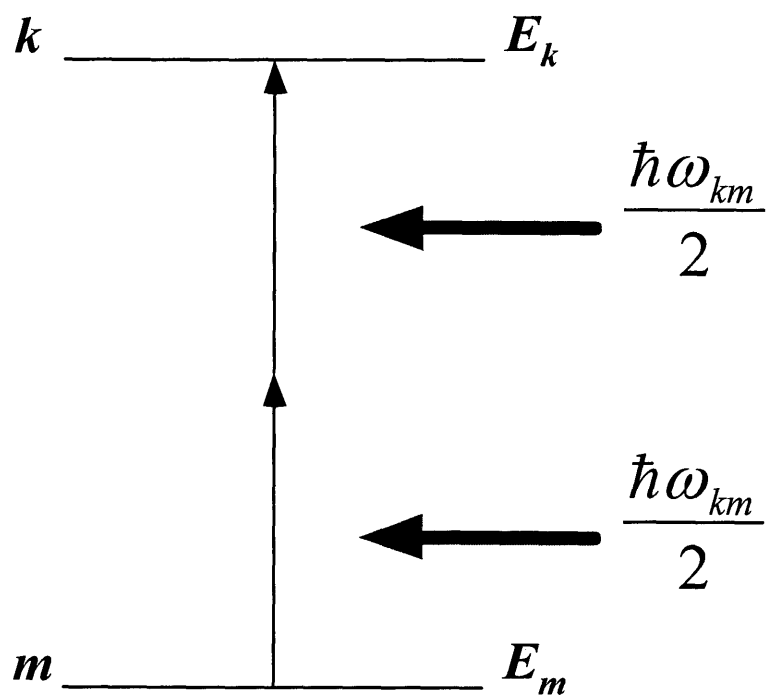


図 A-3 2 光子吸収

Appendix B 破損燃料検出及び位置決め法

ここでは現在使用されている種々の燃料破損検出法及び破損燃料位置決め法について紹介する[24]。

a) 遅発中性子法

遅発中性子法 (DN : Delayed Neutron) 法は、燃料の破損によって冷却材中に放出された核分裂生成物 (FP : Fission Product) からの遅発中性子を検出する方法であり、検出対象となる主要な遅発中性子先行核とその半減期は、 ^{87}Br (55s) , ^{89}Br (4.5s) , ^{137}I (21.7s) である。「常陽」では図 B-1 に示すように、計測設備が A、B 各ループに1基ずつ1次主冷却配管に近接して設置されており、この位置では炉心部を通過したナトリウムの輸送時間遅れにより、遅発中性子が約20～40秒で中性子検出器に到達し、炉心で発生した即発中性子の影響を受けずに遅発中性子を計測できる。

中性子検出器には BF_3 計数管と ^{10}B 計数管を用い、検出効率を上げるため、高速中性子を熱中性子化する減速材として黒鉛ブロックが用いられている。また、冷却材ナトリウムの放射化による ^{24}Na (15h) , ^{22}Na (2.6y) および ^{23}Na (38s) からの γ 線を遮蔽するために、配管と検出器の間に鉛遮蔽体を設置し、さらにその外側をバックグラウンドの熱中性子を遮蔽するためのボラールとポリエチレンの熱中性子遮蔽体で囲んでいる。

DN 法は遅発中性子の先行核となる核種及び中性子の発生割合が少ないので、大きな破損でないと検出が難しいなど、感度が劣る点が欠点であるが、検出に要する時間が数十秒と比較的応答は速い。

b) プレシピテータ法

プレシピテータ法は、燃料破損により冷却材中に放出される FP である ^{88}Kr (2.8h) や ^{138}Xe (15m) の β 崩壊によって生じる ^{88}Rb や ^{138}Cs が正の電荷を持っているので、

これを負の電荷に帯電した金属ワイヤに吸着（precipitation）させ、ワイヤを γ 線遮蔽したチェンバ内に駆動して、そこで ^{88}Rb や ^{138}Cs が β 崩壊する際に放出する β 線または γ 線を検出する方法である。「常陽」のプレシピテータ法設備の概略図を図B-2に示す。この手法ではカバーガスの一部をコンプレッサにより吸引し、ベーパートラップでカバーガス中に含まれるナトリウムを除去した後プレシピテータチェンバに導き、シンチレーションカウンタにより β 線または γ 線を検出する。プレシピテータ法はFPガスの崩壊による本質的な時間遅れと、さらに ^{88}Rb や ^{138}Cs を十分にワイヤに吸着させるための時間が必要なため、応答速度は遅い（10分程度）。しかし、バックがラウンドからの分離がよく、感度が優れている。

c) β 線、 γ 線測定法

β 線、 γ 線スペクトロメトリー法は、燃料破損時に冷却材中に放出されるFPからの β 線及び γ 線を測定することで燃料破損を検出する方法である。この方法の欠点は、冷却材及びカバーガスからのバックグラウンドがかなり高くS/N比が悪いことである。そのため、高分解能 γ 線分析が可能な高純度Ge検出器の使用、フィルタ・イオン交換樹脂によるバックグラウンド核種の除去等により、S/N比の改善を図ることが必要となる。

d) 中性子束傾斜法

高速炉の一般的なFFDL法には、運転中に行う中性子束傾斜（Flux Tilting）法、原子炉停止後に行うシッピング（Sipping）法、運転中および停止後を通して行うタギング（Tagging）法等があり、高速実験炉「常陽」ではシッピング法を採用している。

中性子束傾斜法は、炉心内で局所的に中性子束を変化させ、それが破損燃料近傍であればFP放出量が増加することを利用して、破損燃料の位置決めを行う方法である。燃料破損時に炉出力を変動させると、FP放出量が増加することは、その理論的な解析は必ずしも明確ではないが、実験的には確かめられている。この手法は運転中に行えるとはいえ、中性子束を変化させる場合には、新たな燃料破損を防止するため炉出力を下げて行う必要がある。

e) シッピング法

高速実験炉「常陽」で採用されているシッピング法は、原子炉停止後に炉心上部機

構を移動し、その後カップリング治具（ SHIPPINGボート）を燃料集合体頂部に密着させ、燃料集合体内の圧力を変えることにより FP ガスを含んだ冷却材ナトリウムを上方に吸引し、これにアルゴンガスを吹き込んで、中に含まれる FP ガスをアルゴンガス中に移行させ、NaI シンチレーションカウンタで検出する手法である。当然のことながら、この手法は運転中には行えずオフライン分析法であり、高速炉に比べ破損の伝播の恐れが低い軽水炉では主にこの手法が用いられている。

f) タギング法

「もんじゅ」で採用されているタギング法は、タグガスと呼ばれる Kr、Xe ガス（いずれも FP ガスとは異なる安定同位体）をあらかじめ燃料集合体ごとに同位体組成比の変え燃料ピンの中に封入しておき、燃料破損時にカバーガス中に漏洩したタグガスを濃縮分離し、これを質量分析することにより、破損燃料の同定を行う方法である。しかし、この濃縮分離工程（12 時間程度）に時間がかかるために応答は遅い。

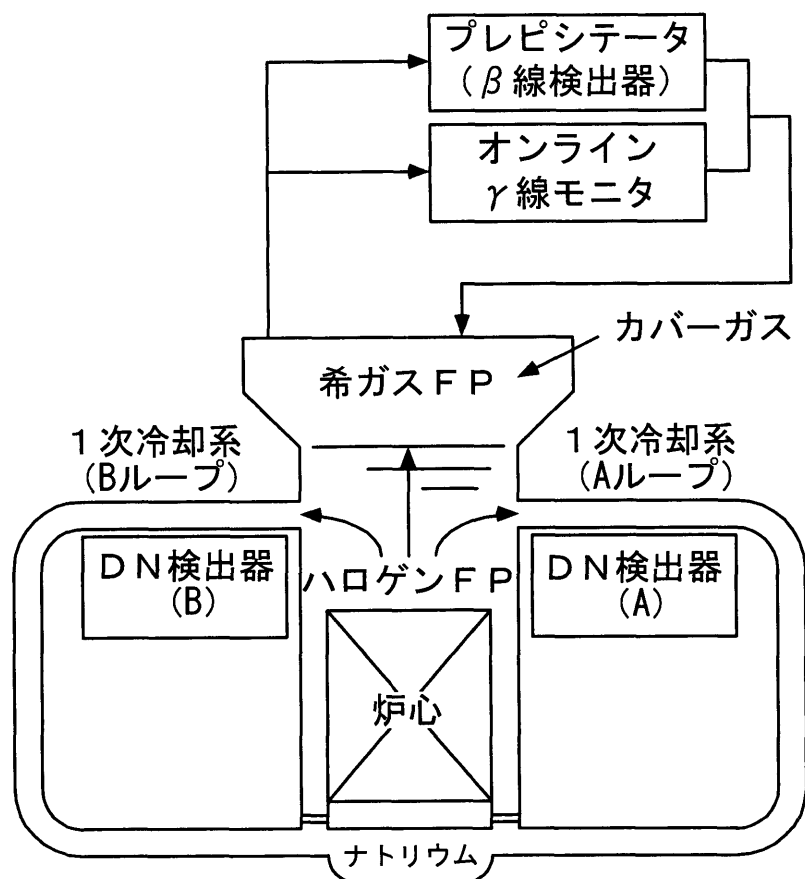


図 B-1 「常陽」の破損燃料検出システム

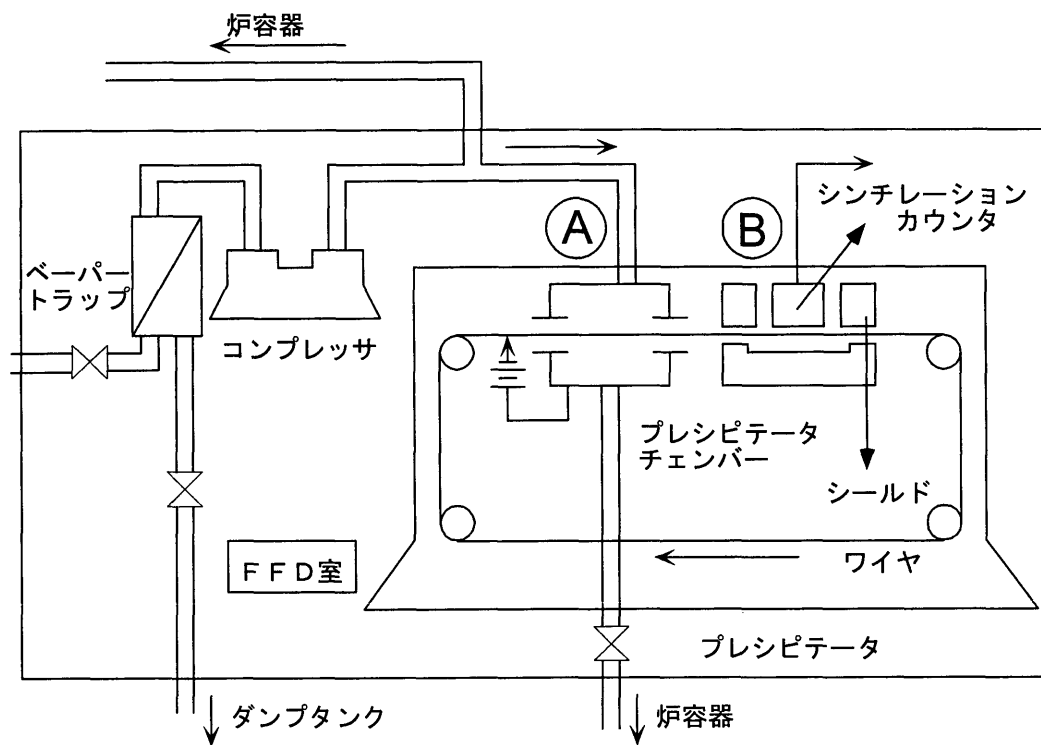


図 B-2 プレシピテータ法の設備概略図

参考文献

- [1] 片桐政樹、「原子力における放射線計測技術の現状」、放射線、**23** (1997) 3-15
- [2] 住田健二、加藤和明、古川友三、「原子力計測」、日刊工業新聞社 (1966)
- [3] 原口紘丞、寺前紀夫、古田直紀、猿渡英之、「微量元素分析の実際」、丸善 (1995)
- [4] R. S. Houk, "Mass spectrometry of inductively coupled plasmas", *Anal. Chem.*, **58** (1986) 97-105
- [5] 阪井英次 訳、ニコラス ツルファニデス、「放射線計測の理論と演習 下巻 応用編」、現代工学社 (1986) 526-542
- [6] C. H. Chen, M. G. Marvin, G. S. Hurst, S. D. Kramer, S. L. Allman and R. C. Phillips, "Isotopically Selective Counting of Atoms and Molecules Using Resonance Ionization Spectroscopy", *Oxford University Press* (1990) 3
- [7] M. G. Payne, C. H. Chen, G. S. Hurst and G. W. Foltz, "Applications of Resonance Ionization Spectroscopy in Atomic and Molecular Physics", *Adv. At. Mol. Phys.*, **17** (1981) 229-274
- [8] レーザー学会 編、「レーザーハンドブック」、オーム社 (1982) 807-826
- [9] M. G. Payne, Lu Deng and N. Thonnard, "Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry", *Rev. Sci. Instrum.*, **65** (1994) 2433-2459
- [10] 電気学会、レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会 編、「レーザーアブレーションとその応用」、コロナ社 (1999) 1-4
- [11] J. E. Anderson, T. M. Allen, A. W. Garrett, C. G. Gill, P. H. Hemberger, P. B. Kelly and N. S. Nogar, "Resonant Laser Ablation: Mechanisms and Applications", *AIP Conf. Proc.*, **388** (1997) 195-198
- [12] C. G. Gill, A. W. Garrett, P. H. Hemberger and N. S. Nogar, "Selective Laser Ablation/Ionization for Ion Trap Mass Spectrometry: Resonant Laser Ablation", *Spectrochim. Acta B*, **51** (1996) 851-862
- [13] G. C. Eiden, J. E. Anderson and N. S. Nogar, "Resonant Laser Ablation:

- Semiquantitative Aspects and Threshold Effects”, *Microchem. J.*, **50** (1994) 289-300
- [14] G. Grynberg and B. Cagnac, “Doppler-free multiphotonic spectroscopy”, *Rep. Prog. Phys.*, **40** (1977) 791-841
- [15] J. F. Ready, “Effects of High-Power Laser Radiation”, *Academic Press*, New York (1971) 95-114
- [16] 小出昭一郎、「熱学」、東京大学出版会 (1980) 95-99, 126-130
- [17] J. F. Ready, “Effects Due to Absorption of Laser Radiation”, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 462-467
- [18] A. Nishiguchi and T. Yabe, “Second-Order Fluid Particle Scheme”, *J. Comp. Phys.*, **52** (1983) 390-413
- [19] T. Suzuki, H. Iwabuchi, K. Takahashi, M. Nomura, M. Okamoto and Y. Fujii, “Chemical Form Effects on The Surface Ionization of Lithium Halides”, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process*, **145** (1995) 131-137
- [20] 篠原久典、「レーザーイオン化・飛行時間型質量分析法による分子クラスターの研究」、質量分析、**38** (1990) 43-63
- [21] L. A. Franks, H. M. Borella, M. R. Cates, G. S. Hurst and M. G. Payne, “Detection of Trace Amounts of Transuranics by Resonance Ionization Spectroscopy of Noble Gases”, *Nucl. Instrum. Methods*, **173** (1980) 317-322
- [22] E. B. Saloman, “A Resonance Ionization Spectroscopy/Resonance Ionization Mass Spectroscopy Data Service. II-Data sheets for Al, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Kr, Mg, Hg and Ni”, *Spectrochim. Acta B*, **46** (1991) 319-378
- [23] Kenichi Watanabe, Tetsuo Iguchi, Toshiyuki Ogita, Takeshi Watanabe, Akira Uritani, Jun Kawarabayashi, Hideki Harano and Shoichi Nose, “Development of Failed Fuel Detection and Location Technique using Resonance Ionization Mass Spectrometry: improvement of the detection limit with pulsed supersonic valve”, *Proc. 14th W. S. on Radiation Detectors and Their Uses, KEK Proc.*, **2000-14** (2000) 183-190
- [24] 川口千代二、荒克久、「原子炉の計測」、幸書房 (1977) 117-136
- [25] C. E. Moore, “Atomic Energy Levels as Derived from The Analyses of Optical Spectra, Hydrogen to Vanadium”, *U.S. Government Printing Office*, **1** (1949)
- [26] C. E. Moore, “Atomic Energy Levels as Derived from The Analyses of Optical Spectra, Chromium to Niobium”, *U.S. Government Printing Office*, **2** (1952)

- [27] 大塚齊之助、山崎博史 編、「金属クラスターの化学」、学会出版センター (1986)
1-9
- [28] 前田光男、「量子エレクトロニクス」、昭晃堂 (1987) 20-34
- [29] 櫛田孝司、「光物性物理学」、朝倉書店 (2000) 110-116

本論文を構成している発表論文

I. 学会誌等

- 1) K. Watanabe and T. Iguchi
“Modeling of Vaporization Processes of Resonant Laser Ablation”
Applied Physics A, **69** [suppl.] (1999) S845-S848
- 2) 荻田利幸、渡辺賢一、井口哲夫、青山卓史、伊藤主税、鈴木惣十
“共鳴イオン化質量分析法を用いた破損燃料検出システムの開発”
放射線, **25** (1999) 89-93
- 3) Kenichi WATANABE, Tetsuo IGUCHI, Toshiyuki OGITA, Akira URITANI, Hideki HARANO and Shoichi NOSE
“Application of Resonance Ionization Mass Spectrometry to Failed Fuel Detection and Location Technique for Fast Reactors”
Journal of Nuclear Science and Technology, **38** (2001) 844-849
- 4) K. Watanabe and T. Iguchi
“Optimization of Trace Element Analysis using Resonant Laser Ablation”
Proc. 10th Int. Symp. on RIS and its Applications., AIP Conf. Proc., **584** (2001) 135-140
- 5) K. Watanabe and T. Iguchi
“Trace Element Analysis Using Resonant Laser Ablation”
Journal of Nuclear Science and Technology, **39** (2002) 312-315
- 6) Kenichi Watanabe, Kazuhiro Hattori and Tetsuo Iguchi
“Improvement of Resonant Laser Ablation Mass Spectrometry Using High-Repetition-Rate and Short-Pulse Tunable Laser System”
Spectrochimica Acta Part B (投稿中)

II. 国際会議

- 7) Kenichi Watanabe and Tetsuo Iguchi
“Modeling of Vaporization Processes of Resonant Laser Ablation”
5th International Conference on Laser Ablation (1999) Gottingen, Germany
- 8) K. Watanabe and T. Iguchi
“Optimization of Trace Element Analysis using Resonant Laser Ablation”
10th Int. Symp. on RIS and its Applications (2000) Knoxville, Tennessee, USA
- 9) K. Watanabe and T. Iguchi
“Trace Element Analysis Using Resonant Laser Ablation”
Int. Symp. on Isotope Effects in Physics, Chemistry and Engineering (2001) Nagoya, Japan
- 10) Kenichi Watanabe, Kazuhiro Hattori and Tetsuo Iguchi
“Improvement of Resonant Laser Ablation Mass Spectrometry Using High-Repetition-Rate and Short-Pulse Tunable Laser System”
International conference on Laser Probing (2002) Leuven, Flanders, Belgium

本論文の第2章は 1), 6)を、第3章は 2), 3)を、第4章は 4), 5), 8), 9)を、第5章は 6), 10)をそれぞれ参考にしている。

その他の発表論文

- 11) Kenichi Watanabe, Tetsuo Iguchi, Yoshihiro Yamane, Jun Kawarabayashi and Yasushi Sato
“Development of Resonant Laser Ablation Technique for Detection of Trace Elements Produced by Nuclear Reactions”
Proc. 11th W. S. on Radiation Detectors and Their Uses, KEK Proc., **97-8** (1997) 128-134
- 12) Kenichi Watanabe, Tetsuo Iguchi, Toshiyuki Ogita, Takeshi Watanabe, Akira Uritani, Jun Kawarabayashi, Hideki Harano and Shoichi Nose
“Development of Failed Fuel Detection and Location Technique using Resonance Ionization Mass Spectrometry: improvement of the detection limit with pulsed supersonic valve”
Proc. 14th W. S. on Radiation Detectors and Their Uses, KEK Proc., **2000-14** (2000) 183-190
- 13) Hideki HARANO, Shoichi NOSE, Kazuhiro ITO, Kenichi WATANABE, Tetsuo Iguchi
“Laser Resonance Ionization Mass Spectrometry for Failed Fuel Detection and Location in The Experimental Fast Reactor JOYO”
Proc. 10th Int. Symp. on RIS and its Applications., AIP Conf. Proc., **584** (2001) 125-129
- 14) 服部和裕、渡辺賢一、河原林順、井口哲夫、瓜谷章
“レーザー共鳴イオン化質量分析法を用いた極微量同位体分析における四重極質量分析器の適用性”
放射線, **28** (2002) 55-60
- 15) H. Harano, C. Ito, K. Watanabe, T. Iguchi
“Development of a RIMS-Based FFDL System at The Experimental Fast Reactor JOYO”

