

世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの 性状把握分析手法の確立 (委託研究)

－令和5年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－

Establishment of Characterization Method for Small Fuel Debris
Using the World's First Isotope Micro Imaging Apparatus
(Contract Research)

－ FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project –

福島廃炉安全工学研究所 廃炉環境国際共同研究センター
工学院大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research and Engineering Institute
Kogakuin University

October 2025

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒 319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section,
Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan

E-mail: ird-support@jaea.go.jp

世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立
(委託研究)

ー令和 5 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー

日本原子力研究開発機構 福島廃炉安全工学研究所
廃炉環境国際共同研究センター

工学院大学

(2025 年 3 月 13 日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター (CLADS) では、令和 5 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (以下、「本事業」という。) を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和 3 年度に採択された「世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立」の令和 3 年度から令和 5 年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、少量燃料デブリの取り出し把握に必要な直接的なデータを世界で初めて取得して評価・検討を行うことを目的とする。SEM-EDS 等や TEM-EDS では、同位体識別や Pu、B の分析ができない。一方、ICP-MS 等のバルク分析では微小視野での情報が欠落する。つまり、既存の方法では、燃焼率指標情報 (^{148}Nd と U の組成比)、中性子毒物 Gd や中性子吸収物質 B の存在比などの局所分析データを含めて燃料デブリ性状を把握するための分析手段がないことが大きな課題である。令和 3 年度は、JAEA 大洗研究所へ導入した同位体マイクロイメージング装置について、高線量試料に対応した装置整備を主に進めた。令和 4 年度には、JAEA 大洗研究所にある同位体マイクロイメージング装置の整備を行い、ウラン含有実粒子の分析に成功した。令和 5 年度は、工学院大学にあるプロトタイプ機を用いて、今後大洗研究所の装置に反映できるように、一連の分析ルーチンを自動化・遠隔化するための開発を完了した。JAEA 大洗研究所では、手動操作を含むが、共鳴イオン化により実粒子から Cs の各同位体を分析することに成功した。再委託先の名古屋大学においては、共鳴イオン化におけるイオンビームスパッタによる電子状態の差異を検討するために装置改良を行い、イオンビームによってスパッタされた中性粒子から共鳴イオン化の信号を取得することに成功した。連携先の JAEA CLADS では、重要核種である Nd や Gd の最適なイオン化スキームについて実験的に調査し、提案されたイオン化スキームについて、工学院大学の同位体マイクロイメージング装置で同位体比やイオン化効率の検証を行った。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、工学院大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Establishment of Characterization Method for Small Fuel Debris
Using the World's First Isotope Micro Imaging Apparatus
(Contract Research)

— FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research and Engineering Institute
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Kogakuin University

(Received March 13, 2025)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2023.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2021, this report summarizes the research results of the “Establishment of characterization method for small fuel debris using the world's first isotope micro imaging apparatus” conducted from FY2021 to FY2023.

The present study aims to obtain, for the first time in the world, the important data necessary for clarifying the retrieval of small amounts of fuel debris, and to evaluate and examine them. The isotope microimaging apparatus (developed by Kogakuin University) introduced at the JAEA Fuel Monitoring Facility (FMF) can obtain local quantitative data such as isotope composition while processing cross-sections of radioactive micro-samples, which can be used to determine the properties of fuel debris. In FY2021, we improved the isotope microimaging apparatus introduced to the JAEA FMF to accommodate high radiation dose samples. In FY2022, we maintained the isotope microimaging apparatus at the JAEA FMF and succeeded in analyzing real particles containing uranium. In FY2023, we completed development to automate and remotely perform analysis routines using a prototype machine at Kogakuin University. At the JAEA FMF, although manual operations were involved, we succeeded in analyzing each Cs isotope from real particles by resonance ionization. In Nagoya University, we improved the RIMS apparatus to investigate the difference in electronic state caused by ion beam sputtering. And we succeeded in obtaining resonance ionization signals from neutral particles generated by ion beam sputtering. At the JAEA CLADS, they investigated the ionization scheme for important nuclides Nd and Gd. Those proposed ionization schemes were examined at Kogakuin University.

Keywords: TOF-SIMS, R-SNMS, Isotope Micro Imaging, Isotope Ratio, Fine Particle

This work was performed by Kogakuin University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
5. 令和 3 年度 採択課題	10
6. 令和 4 年度 採択課題	12
7. 令和 5 年度 採択課題	14
付録 成果報告書	17

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
7. Accepted Proposal in FY2023.....	14
Appendix Result Report	17

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン（平成 26 年 6 月文部科学省）」等を踏まえ、平成 27 年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（以下、「本事業」という。）を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」という。）では、平成 27 年に廃炉国際共同研究センター（以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター）を組織し、「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉（以下、「1F 廃炉」という。）に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム（令和元年度より新設）に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究 機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）

課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英 2 課題、日露 2 課題）

研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一郎	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (～R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1～)	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペDESTAL燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリア・ エネルギー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (～R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1～)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (～R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1～)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾大学

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (～R2. 3. 31) 竹下 健二 (～R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1～)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）

令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー 加速器研究 機構
$\alpha/\beta/\gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現:ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析 センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・ 航空技術 研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）
令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）
令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構

課題名	研究代表者	所属機関
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (～R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1～)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

6. 令和4年度 採択課題

令和4年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 6 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

令和4年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と γ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
α 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学 (～R5.3.31) 理化学研究所 (R5.4.1～)
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

7. 令和 5 年度 採択課題

令和 5 年度は、2 つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和 5 年 3 月 1 日～令和 5 年 4 月 14 日（課題解決型）

令和 5 年 4 月 12 日～令和 5 年 6 月 15 日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：9 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 7 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和 5 年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な耐放射線性ダイヤモンド中性子計測システムのプロトタイプ開発	金子 純一	北海道大学
簡易非破壊測定に向けた革新的な $n\cdot\gamma$ シンチレーション検出システムの開発	鎌田 圭	東北大学
ペデスタル部鉄筋コンクリート損傷挙動の把握に向けた構成材料の物理・化学的変質に関する研究	五十嵐 豪	名古屋大学
動画像からの特徴量抽出結果に基づいた高速 3 次元炉内環境モデリング	中村 啓太	札幌大学
放射性コンクリート廃棄物の減容を考慮した合理的処理・処分方法の検討	小崎 完	北海道大学

課題名	研究代表者	所属機関
高バックグラウンド放射線環境における配管内 探査技術の開発	鳥居 建男	福井大学
PCV 気相漏洩位置及び漏洩量推定のための遠隔 光計測技術の研究開発	椎名 達雄	千葉大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的分光画像解析による燃料デブリの可視化 への挑戦と LIBS による検証	牟田 浩明	大阪大学
燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカ オリンベースのジオポリマーの設計と特性評価	Yogarajah Elakneswaran	北海道大学

本報告書は、以下の課題の令和 3 年度から令和 5 年度分の研究成果について取りまとめたものである。

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和 5 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの
性状把握分析手法の確立

(契約番号 R05I045)

成果報告書

令和 6 年 3 月

学校法人工学院大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、学校法人工学院大学が実施した「世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立」の令和3年度から令和5年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-2
2.3 令和 5 年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-3
3. 実施内容及び成果	3-1
3.1 同位体マイクロイメージング装置の実用運転の確立【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-1
3.1.1 検出系の放射線シールド対策【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-1
3.1.2 試料輸送機構と試料保管（サンプルパーキング）機構の開発 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-4
3.1.3 同位体マイクロイメージング装置の自動化及び遠隔化 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-6
3.1.4 放射性微粒子分析の人材育成【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-8
3.1.5 まとめ	3-9
3.2 共鳴イオン化スキームと多色イオン化レーザーシステムの開発（再委託先：名古屋大学） 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-10
3.2.1 イオンビームにて生成した二次中性原子を用いたイオン化スキームの開発 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-10
3.2.2 多元素迅速分析を実現するための高繰り返し率 Ti:Sa レーザーシステムの開発 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-12
3.2.3 レーザーによる微量分析の素養を持った人材の育成 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-14
3.2.4 まとめ	3-14
3.3 1F 汚染サンプルの提供及び分析結果のレビュー（再委託先：東京電力 HD） 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-16
3.3.1 1F 汚染サンプルの提供及び分析結果のレビュー【令和 3 年度～令和 5 年度】 ..	3-16
3.3.2 まとめ	3-19
3.4 同位体マイクロイメージング装置を用いた 1F 汚染サンプルの分析（連携先：JAEA） 【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-20
3.4.1 装置整備【令和 3 年度～令和 4 年度】	3-20
3.4.2 1F 汚染サンプルの分析【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-20
3.4.3 まとめ	3-40
3.5 イオン化スキームの開発（連携先：JAEA）【令和 3 年度～令和 5 年度】	3-42
3.5.1 令和 4 年度までの実施内容及び成果の概要【令和 3 年度～令和 4 年度】	3-42
3.5.2 ネオジム原子の共鳴イオン化分光【令和 5 年度】	3-43
3.5.3 ガドリニウム原子の共鳴イオン化分光【令和 5 年度】	3-61
3.5.4 まとめ【令和 5 年度】	3-75

3.6	研究推進	3-75
3.6.1	令和4年度までの実施内容及び成果の概要【令和3年度～令和4年度】	3-75
3.6.2	令和5年度の実施内容及び成果【令和5年度】	3-75
4.	結言	4-1

執筆者リスト

研究代表者		
学校法人工学院大学	教授	坂本哲夫
	助教	森田真人
再委託先		
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学	准教授	富田英生
東京電力ホールディングス株式会社	チームリーダー	溝上暢人
	アドバイザー	平井睦
連携先		
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	部長	前田宏治
	研究副主幹	岩田圭弘
	特別専門職研究員	宮部昌文
		吉田健

表一覧

表 2.1-1	全体計画における研究開発年次スケジュール		2-1
表 3.3-1	1F 汚染物サンプルの例		3-16
表 3.4-1	MP1 より検出された Li と B の同位体比		3-23
表 3.4-2	MP1～MP10 の ^{235}U の濃縮度		3-24
表 3.4-3	粒子 A の Cs 同位体比		3-31
表 3.4-4	粒子 B の Cs 同位体比		3-31
表 3.4-5	粒子 C の Cs 同位体比		3-31
表 3.4-6	粒子 B の各エリアにおける Cs の同位体比		3-32
表 3.5-1	電離スペクトルの測定に用いた第一励起準位の一覧		3-47
表 3.5-2	Nd の自動電離準位		3-50
表 3.5-3	各遷移の飽和断面積とスキーム断面積、最適強度比のまとめ		3-53
表 3.5-4	観測された Gd の 1 色 2 光子遷移		3-65
表 3.5-5	電離スペクトルの測定に用いた第一励起準位の一覧		3-66
表 3.5-6 (a)	23196.410 cm^{-1} (J=5) の第一励起準位から観測した電離準位		3-68
表 3.5-6 (b)	23229.298 cm^{-1} (J=6) の第一励起準位から観測した電離準位		3-68
表 3.5-7	Gd の自動電離準位		3-69
表 3.5-8	各遷移の飽和断面積とスキーム断面積、最適強度比のまとめ		3-72

図一覧

図 1. 1-1	同位体マイクロイメージング装置の原理図		1-3
図 1. 1-2	放射性セシウム含有粒子の同位体イメージング像		1-3
図 2. 2-1	研究体制		2-2
図 3. 1-1	同位体マイクロイメージング装置の装置断面図		3-3
図 3. 1-2	シールド部材を検出器に取り付けた様子		3-3
図 3. 1-3	新型キャップと着脱機構手順		3-4
図 3. 1-4	MCP に吸収させた硝酸セシウム水溶液の SIMS イメージング (上段：試料冷却なしの場合、下段：試料冷却ありの場合)		3-5
図 3. 1-5	光軸自動調整機構の概要図		3-7
図 3. 1-6	R-SNMS イメージングによる手動調整と自動調整の比較		3-7
図 3. 2-1	レーザー共鳴イオン化二次中性粒子質量分析の実験体系 (a) 全体像、(b) 電極		3-11
図 3. 2-2	In の 1 色共鳴イオン化スキーム		3-11
図 3. 2-3	飛行時間スペクトル (青：イオン銃 off・レーザー on、黒：イオン銃 on・レーザー非共鳴波長、赤：イオン銃 on・レーザー共鳴波長)		3-11
図 3. 2-4	共鳴イオン化スペクトル (a) スキーム a 410.3 nm、(b) スキーム b 451.3 nm		3-12
図 3. 2-5	スイッチング型 Ti:Sa レーザーと空間同期システムの概要		3-13
図 3. 2-6	共鳴イオン化対象元素 (Cs と Sr) の迅速切り替え実験体系		3-13
図 3. 2-7	2 つのスイッチング型 Ti:Sa レーザーの波長変更の様子と飛行時間スペクトル		3-14
図 3. 3-1	SIMS マッピング像 (粒子 A)		3-18
図 3. 3-2	マススペクトルと Cs 同位体比評価 (粒子 A)		3-19
図 3. 4-1	分析に用いた試料		3-21
図 3. 4-2	分析試料全体の二次電子像		3-21
図 3. 4-3	MP1 の組成イメージング像		3-22
図 3. 4-4	MP1 より検出された U のマススペクトル		3-23
図 3. 4-5	MP1～MP10 の ^{235}U の濃縮度		3-24
図 3. 4-6	分析に用いた試料		3-25
図 3. 4-7	分析試料全体 (養生シートが固定された In 箔) の二次電子像		3-26
図 3. 4-8	粒子 A の組成イメージング像		3-27
図 3. 4-9	粒子 B の組成イメージング像		3-28
図 3. 4-10	粒子 C の組成イメージング像		3-29
図 3. 4-11	粒子 C の Na 分子及び NaCl 分子のイメージング像		3-30
図 3. 4-12	粒子 B の分析面内におけるマススペクトル抽出のエリア選択		3-32
図 3. 4-13	Cs の 2 色イオン化スキーム		3-33
図 3. 4-14	Cs (試薬) の共鳴イオン化マススペクトル		3-33
図 3. 4-15	Cs (試薬) の共鳴イオン化イメージング像		3-34
図 3. 4-16	Cs (養生シート試料) の共鳴イオン化マススペクトル		3-34
図 3. 4-17	Cs (養生シート試料) の共鳴イオン化イメージング像		3-35

図 3.4-18	SEM 兼同位体分析用試料マウント		3-35
図 3.4-19	分析試料全体の二次電子像（同位体マイクロイメージング装置）		3-36
図 3.4-20	各粒子の二次電子像（同位体マイクロイメージング装置）		3-36
図 3.4-21	分析試料全体の二次電子像（SEM）		3-37
図 3.4-22	各粒子の二次電子像（SEM）		3-38
図 3.4-23	各粒子から検出された U のイメージング像（SEM/WDX）		3-39
図 3.4-24	各粒子から検出された Pu のイメージング像（SEM/WDX）		3-39
図 3.4-25	In 箔面における U、Pu、In のイメージング像（SEM/EDX）		3-40
図 3.5-1	Nd のエネルギー準位図と 2 波長 2 段階電離スキーム		3-44
図 3.5-2	Nd 原子の共鳴イオン化分光装置の概要		3-46
図 3.5-3	1000 cm^{-1} 以上の広範囲の電離スペクトルの例		3-48
図 3.5-4	自動電離リドベルグ系列スペクトルの例		3-48
図 3.5-5	有望遷移を含む 60 cm^{-1} の詳細電離スペクトル		3-54
図 3.5-6	有望な電離遷移で得られたイオン量の飽和曲線		3-55
図 3.5-7	2 段階スキームのスキーム断面積の考え方		3-58
図 3.5-8	Gd のエネルギー準位図と 2 波長 2 段階電離スキーム		3-63
図 3.5-9	観測された Gd の 1 色 2 光子イオン化スペクトル		3-64
図 3.5-10	観測された Gd の 2 色 2 段階イオン化スペクトル		3-67
図 3.5-11	観測された Gd の電離遷移の飽和曲線の例		3-71

略語一覧

JAEA	: Japan Atomic Energy Agency	(国立研究開発法人日本原子力研究 開発機構)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	(廃炉環境国際共同研究センター)
東京電力 HD	: 東京電力ホールディングス株式会社	
1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所	
工学院大学	: 学校法人工学院大学	
名古屋大学	: 国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学	
FMF	: Fuel Monitoring Facility	(照射燃料集合体試験施設)
SIMS	: Secondary Ion Mass Spectrometry	(二次イオン質量分析法)
SNMS	: Sputtered Neutral Mass Spectrometry	(スパッタ中性粒子質量分析法)
SEM-EDS	: Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	(走査型電子顕微鏡-エネルギー 分散型 X 線分光法)
TEM-EDS	: Transmission Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	(透過型電子顕微鏡-エネルギー 分散型 X 線分光法)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	(誘導結合プラズマ質量分析)
TIMS	: Thermal Ionization Mass Spectrometry	(表面電離型質量分析)
FIB	: Focused Ion Beam	(集束イオンビーム)
TOF-SIMS	: Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry	(飛行時間型二次イオン質量分析法)
RIMS	: Resonance Ionization Mass Spectrometry	(レーザー共鳴イオン化質量分析法)
R-SNMS	: Resonance ionization Sputtered Neutral Mass Spectrometry	(共鳴イオン化スパッタ中性粒子 質量分析法)
TOF-MS	: Time-Of-Flight Mass Spectrometer	(飛行時間型質量分析器)
MCP	: MicroChannel Plate	(マイクロチャンネルプレート)
TDC	: Time-to-Digital Converter	(時間-デジタル変換器)
YAG レーザー	: Yttrium Aluminum Garnet laser	(イットリウムアルミニウム ガーネットレーザー)
TOG	: Two-step OptoGalvanic	(2 段階光ガルバノ)
PIOG	: PhotoIonization OptoGalvanic	(光イオン化光ガルバノ)

概略

少量燃料デブリ中の核分裂生成物（FP）及び α 核種を含む微粒子の性状を把握することは、取り出し方法、冷却循環系、閉じ込め、臨界監視、被ばく評価、収納・移送・保管、処理・処分等の一連のシステム設計・手順の検討に不可欠である。既に東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」という。）の微小試料について、国家プロジェクト（国プロ）で分析を進めているが、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法（Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：SEM-EDS）や透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法（Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：TEM-EDS）では同位体識別や Pu、B の分析ができない。一方、誘導結合プラズマ質量分析（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry：ICP-MS）等のバルク分析では微小視野での情報が欠落する。つまり、既存の方法では燃焼率指標情報（ ^{148}Nd と U の組成比）、中性子毒物 Gd や中性子吸収物質 B の存在比等の局所分析データを含めて燃料デブリ性状を把握するための分析手段がないことが大きな課題である。国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」という。）大洗研究所に導入した同位体マイクロイメージング装置（工学院大学開発）は、放射性の微小試料に断面加工を行いながら同位体組成等の局所的な定量データが多量に得られ、燃料デブリの性状を正しくかつ迅速に把握できる。更なる精度向上のために必要な R&D を本装置に加えることで、少量燃料デブリの取り出し把握に必要な直接的なデータを世界で初めて取得して評価・検討を行うことを目的とした。

前年度までの成果報告書：

- ・世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立（委託研究）
—令和 3 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—
JAEA-Review 2024-005
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2024-005>
- ・世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立（委託研究）
—令和 4 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—
JAEA-Review 2024-015
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2024-015>

1. はじめに

本研究では、学校法人工学院大学（以下、「工学院大学」という。）の坂本哲夫らが世界で初めて開発した同位体マイクロイメージング装置を用い、1F の少量燃料デブリの性状を把握する分析手法の確立を目指している。同位体マイクロイメージング装置を適用することにより、1F 汚染サンプル（1F 原子炉建屋内から採取したスミヤ試料など）の分析に係る既往研究においても取得されていない U や Pu 等の同位体情報、燃焼率指標情報（ ^{148}Nd と U の組成比）、中性子毒物 Gd や中性子吸収物質 B の存在比などの貴重な分析データの取得が期待される。少量燃料デブリや 1F 汚染サンプルの同位体情報等の性状把握は、燃料デブリの取り出し方法、冷却循環系、閉じ込め、臨界監視、被ばく評価、収納・移送・保管、処理・処分などの一連のシステム設計・手順の検討に不可欠である。

以上のことから、本研究では、後述する同位体マイクロイメージング装置を用いて、JAEA 大洗研究所の照射燃料集合体試験施設（Fuel Monitoring Facility：以下、「FMF」という。）に受入済の 1F 汚染サンプルに対する同位体分析を実施し、少量燃料デブリの取出し前に分析準備を完了させて、燃料デブリの性状把握に必要な直接的な同位体分析データを取得して評価検討し、炉内状況把握の検証及び廃炉工程の実施計画に反映することを目的としている。

現在、1F の廃炉に向けて、燃料デブリの臨界安全対策や放射性ダスト対策を含めた燃料デブリの取り出し工法の工程設計及び工程管理を行うために、1F 各号機の内部調査や建屋内から採取されたサンプルの分析を通して有用な実データが蓄積されてきており、燃料デブリ取り出しに向けた準備が着実に進められている。今後は、少量燃料デブリの試験的取り出しを経て、燃料デブリの取り出し機構、冷却循環系、閉じ込め機能、臨界監視システム、被ばく評価、収納・移送・保管、処理・処分などのシステム設計・手順の検討に資する重要な性状分析データの取得が要求される。特に、少量燃料デブリの分析においては、1F 事故後の時間的変化や冷却材等との接触による化学的変化、高放射線環境下による崩壊などを考慮しつつ、少量燃料デブリ中に閉じ込められている FP 粒子及びアルファ核種を含む微粒子を含めてその性状を把握することが極めて重要である。

一方、これまでの国プロによる 1F から採取された微小サンプルの分析に用いられてきた SEM-EDS、TEM-EDS では同位体分析や Pu、B の分析ができず、さらに化学的前処理が必要な表面電離型質量分析（Thermal Ionization Mass Spectrometry：TIMS）や ICP-MS 等の同位体分析法ではバルク分析であるためサンプル内の部位毎の特徴の情報が失われ、燃料デブリの形成過程の検討や再臨界防止等の対策に必要な情報が不足していることが大きな課題として挙げられる。特に、燃料デブリの再臨界評価においては、U と Pu の各同位体比、組成比、これらの比率情報を補完するための燃焼率指標情報（ ^{148}Nd と U の組成比）、中性子毒物 Gd や中性子吸収物質 B の存在比、U・Pu・Gd・B の分布状態等の情報の取得が不可欠であるが、SEM や TEM に付属している EDS 分析装置による局所的なサンプル分析から評価できず、代替手法がないことが課題である。

次に、研究内容をわかりやすくするために、同位体マイクロイメージング装置について説明する。同位体マイクロイメージング装置は、飛行時間型二次イオン質量分析法^[1]（Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry：TOF-SIMS）とレーザー共鳴イオン化質量分析法（Resonance Ionization Mass Spectrometry：RIMS）を組み合わせた方法であり、工学院大学の坂本哲夫らによって開発された。質量分析は、原理的に同位体を区別して検出することができる方法であるため、同位体比測定や放射性核種の検出において伝統的に用いられてきた。特に、二次イオン質量分析法は、集束したイオンビームによって、固体局所をスパッタリングし、発生した二次イオンを検出するため、微小試料の測定や同位体の分布（イメージング）を調べる際に適している。しかしながら、質量分析では同重体干渉の問題があり、正確に目的の同位体を検出できているのか

が定かではなかった。このため、一部の質量分析装置では質量分解能を向上させることで、近い質量の同位体を分離して検出する試みがなされている。しかしながら、質量分解能の向上は一般的に感度（質量分析器の透過率）を低下させるため、微量分析においては必ずしも有効な手段とは言えない。加えて、極めて高い質量分解能を持った装置でも、 ^{137}Ba や ^{137}Cs のような組み合わせでは、質量が極めて近いために分離することは困難である。

以上の理由から、微小試料から正しく目的の同位体を検出し、同位体比測定や同位体イメージングを行うためには、新しい原理に基づいた分析法の開発が要求されることとなる。図 1.1-1 に同位体マイクロイメージング装置の原理図を示す。同位体マイクロイメージング装置では、二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS）と同様に、イオンビームによって固体表面をスパッタリングし、発生した中性原子を、精密に波長制御されたレーザー（波長可変レーザー）^[2]によって多段階の励起過程を経てイオン化する（この過程を共鳴イオン化と呼ぶ）。原子の励起準位は元素毎に固有値を持つため、この過程を経たイオンには、目的の元素の同位体以外は含まれない。したがって、質量分解能を向上させる必要がなく、イオン化の段階で元素選択制を持たせることで高い感度で微小領域の同位体比測定及び同位体イメージングを可能とした。本同位体マイクロイメージング装置では、世界で初めて 1F 由来の放射性セシウム含有微粒子について、1 粒子から Cs の同位体比測定及びイメージングを既の実現している^[3]（図 1.1-2）。

将来的に同位体マイクロイメージング装置による同位体分析の技術を少量燃料デブリの分析に適用することを踏まえ、本研究の遂行にあたっては、FMF に設置した同位体マイクロイメージング装置をホット分析仕様とするための装置整備、多元素分析を可能とするための同位体マイクロイメージング装置付属共鳴イオン化レーザー機構の改良、1F 汚染サンプル及び少量燃料デブリの試料調製から分析までの手法の確立を行うことが必要不可欠である。

令和 3 年度は、同位体マイクロイメージング装置の実用化に向けて、検出系の放射線シールド対策、試料輸送機構及び試料保管機構（サンプルパーキング）の開発、分析に係る操作の自動化、迅速な波長切り替えのための波長可変レーザーの改良、JAEA 大洗研究所における同位体マイクロイメージング装置のホット分析仕様のための装置整備を行った。併せて、今後分析が必要となってくる重要な核種に対する共鳴イオン化スキームの開発に向けて、イオン化スキームの探索のための装置整備を行った。また、これらを通して、参画機関の大学院生や JAEA 大洗研究所の職員に対して人材育成を行った。同位体マイクロイメージング装置の実用化に関しては、令和 3 年度に計画していたことは達成され、JAEA 大洗研究所に設置した装置に対しても、ホット分析のための仕様が満たされ許認可を得ることができた。

令和 4 年度は、ホット試料の分析と並行して更なるユーザビリティの向上を目的に改良を続け、装置の自動化を進めた。特に波長可変レーザーのセットアップは極めて高い精度・技術を要求される作業であるため、迅速波長切り替えが可能な改良型のレーザーの開発を国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学（以下、「名古屋大学」という。）で進め、工学院大学ではレーザーの発振状態のモニタリングや 2 台のレーザーの発振タイミングの調整等を自動で行えるように改良した。共鳴イオン化スキームの開発においても、名古屋大学や JAEA・廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」という。）でスキーム探索のための装置整備が完了した。これにより、JAEA・CLADS や名古屋大学で開発された共鳴イオン化スキームを、工学院大学で再検証し、JAEA 大洗研究所の装置に反映させるという一連の研究体制を整えることに成功した。JAEA 大洗研究所では、1F の実粒子から、 ^{235}U と ^{238}U の同位体毎の検出及びイメージングに成功し、他の元素との分布を、東京電力ホールディングス株式会社（以下、「東京電力 HD」という。）を交えて、分析結果のレビューを行った。

これを踏まえて、令和 5 年度は、同位体マイクロイメージング装置の実用化の実証実験を中心に進めた。工学院大学では、重要核種の共鳴イオン化スキームの検証、検出系の放射線シールド対策、試料輸送機構とサンプルパーキングの改良、レーザーの調整の自動化・遠隔化を行った。名古屋大学では、前年度に構築したイオンビームによるスパッタ粒子に対する共鳴イオン化機構の実証実験を行い、並行して共鳴イオン化で用いる Ti:Sapphire（以下、「Ti:Sa」という。）レーザーの基本波一倍波切替機構の迅速化・遠隔化を行った。JAEA 大洗研究所では、工学院大学で検証した Ti:Sa レーザーシステムの導入を進め、1F 汚染サンプルの SIMS 及び共鳴イオン化スパッタ中性粒子質量分析法（Resonance ionization Sputtered Neutral Mass Spectrometry: R-SNMS）を行った。分析結果は東京電力と共有し、分析結果のレビューを行った。JAEA・CLADS は、廃炉において重要になるネオジム（Nd）・ガドリニウム（Gd）について共鳴イオン化スキームの開発を行い、選定されたスキーム候補を工学院大学へ提供した。

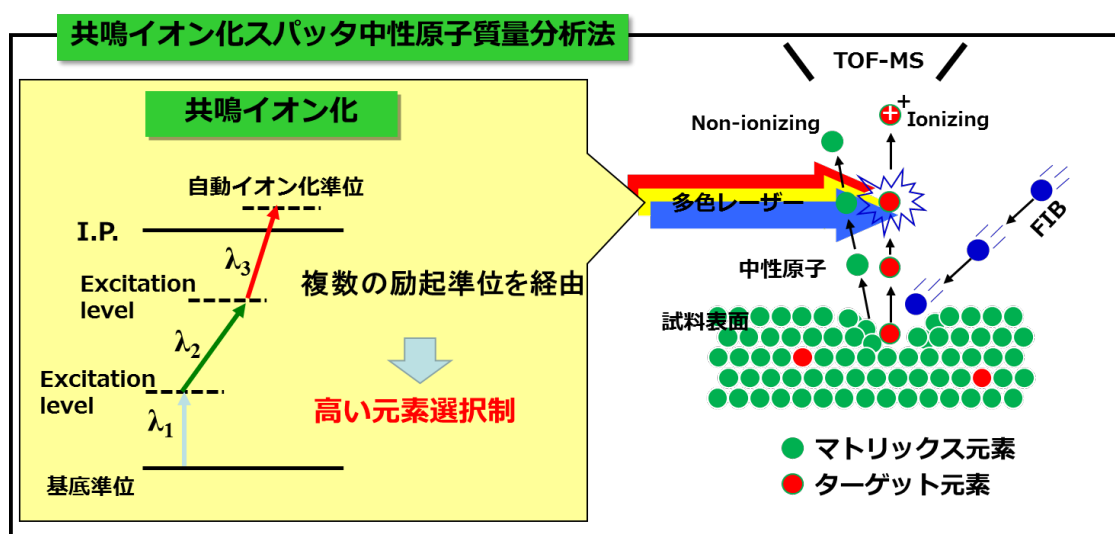


図 1.1-1 同位体マイクロイメージング装置の原理図

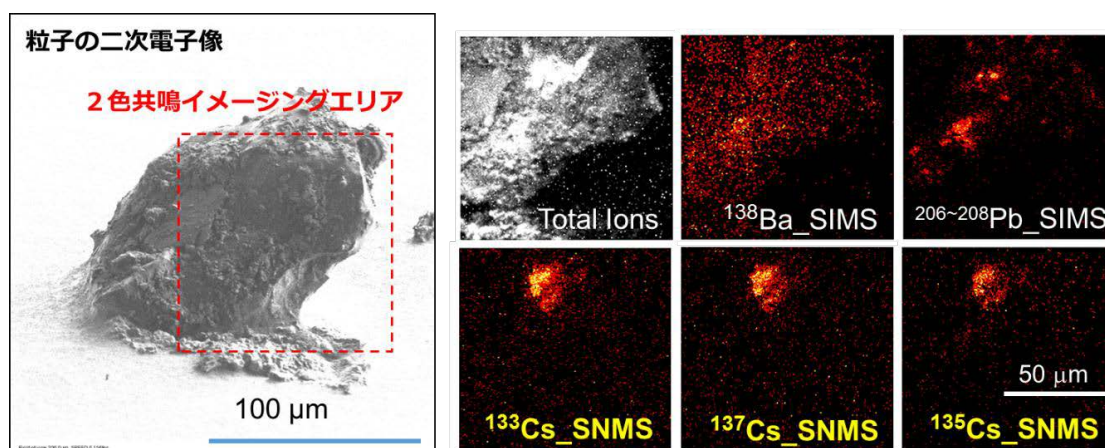


図 1.1-2 放射性セシウム含有粒子の同位体イメージング像^[3]

参考文献

- [1] T. Sakamoto et al., Appl. Surf. Sci., 255(4), 1617 (2008).
- [2] H. Tomita et al., Progress in Nuclear Science and Technology, 5, 97 (2018).
- [3] T. Sakamoto et al., Anal. Sci., 34(11), 1265 (2018).

2. 業務計画

2.1 全体計画

表 2.1-1 に研究開発機関全体のスケジュールを示す。令和 5 年度は実施 3 年目であり、2.3 節に記す具体的な計画・目標に向けて当初の計画通り実行した。

表 2.1-1 全体計画における研究開発年次スケジュール

題目 「世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立」 年度別全体計画

項目	年度	令和 3 年度	令和 4 年度	令和 5 年度
(1) 同位体マイクロイメージング装置の実用運転の確立 (工学院大学)				
① 検出系の放射線シールド対策		← 検出系へのシールド対策	← 実試料分析・放射線シールドの改良	
② 試料輸送機構と試料保管(サンプルパーキング)機構の開発		← 自動化・輸送機構・サンプルパーキング等の実用化確立	← 分析ニーズの情報収集・改良	
③ 同位体マイクロイメージング装置の自動化及び遠隔化		← 自動化・遠隔化	← 自動化・遠隔化の改良及びソフトウェアの改良	← ユーザビリティ向上及びマニュアル作成
④ 放射性微粒子分析の人材育成		← 技術指導及び教育コンテンツ作成	← 技術研修・現地での分析指導	← 見学会等の実施・現地技術研修・育成
(2) 共鳴イオン化スキームと多色イオン化レーザーシステムの開発 (名古屋大学)				
① イオンビームにて生成した二次中性原子を用いたイオン化スキームの開発		← 質量分析装置真空チャンバーの改造設計・動作確認	← イオン化スキームの開発	← イオン化スキーム適用性の確認・最適化
② 多元素迅速分析を実現するための高繰り返し率 Ti:Sa レーザーシステムの開発		← 改良型レーザーシステムの設計・開発	← 改良型レーザーシステムの特性評価・補正法開発着手	← 補正法開発・多元素分析の実証
③ レーザーによる微量分析の素養を持った人材の育成		← 教育コンテンツの準備・原子力機構見学または講演等の実施	← 教育コンテンツによる講義・技術研修	← 若手技術者への講義の実施・基礎技術の修得・技術研修の実施
(3) 1F 汚染サンプルの提供及び分析結果のレビュー (東京電力 HD)		← 1F サンプル分析結果レビュー	← 1F サンプル分析結果レビュー	← 1F サンプル分析結果レビュー
		← データ解析	← データ解析	← データ解析
(4) 同位体マイクロイメージング装置を用いた 1F 汚染サンプルの分析 (JAEA)				
① 装置整備		← 装置改良	← 許認可対応・試験	
② 1F 汚染サンプルの分析		← サンプル分析	← サンプル分析及び評価まとめ	← サンプル分析及び評価まとめ
(5) イオン化スキームの開発 (JAEA)				
		← 光源・計測装置整備	← 予備試験 分光実験	← 分光実験・特性評価
(6) 研究推進		← 適宜会議を開催	← 適宜会議を開催	← 適宜会議を開催

2.2 実施体制

以下の図 2.2-1 に本研究の実施体制を示す。

本研究は、同位体マイクロイメージング装置の開発者である工学院大学の坂本を代表者とし、波長可変レーザーの開発者である名古屋大学の富田、分析ニーズの収集及びデータ解釈のために東京電力HDの溝上と協力して行う。また、ホット試料の分析拠点である JAEA 大洗研究所の前田、共鳴イオン化スキームの開発及びデータ解釈に CLADS の岩田が連携機関の代表として参画している。

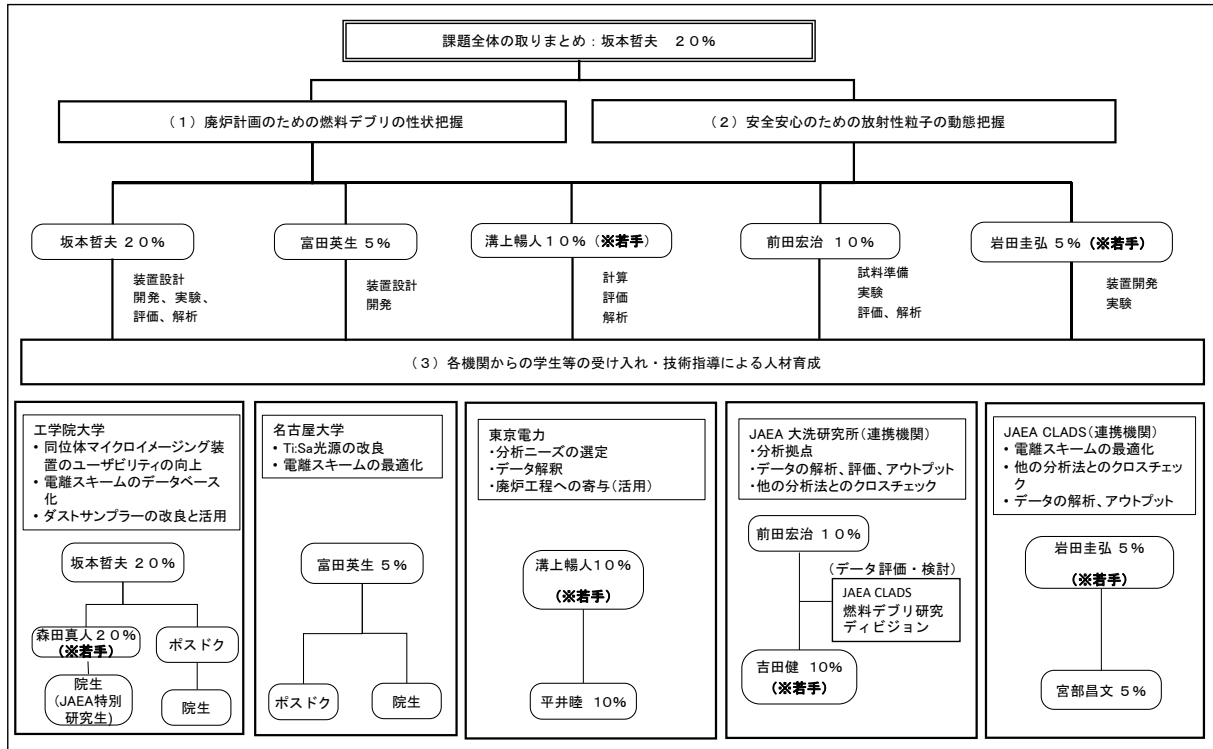


図 2.2-1 研究体制

2.3 令和5年度の成果の目標及び業務の実施方法

(1) 同位体マイクロイメージング装置の実用運転の確立

① 検出系の放射線シールド対策

質量スペクトルに現れる様々な条件・試料に対するノイズやバックグラウンドレベルを記録し、必要であればノイズが現れた際の条件を再現しながら、放射線シールドの改良を行う。

② 試料輸送機構と試料保管（サンプルパーキング）機構の開発

分析ニーズの情報収集を行い、固定方法や輸送機構の改良を進めていく。

③ 同位体マイクロイメージング装置の自動化及び遠隔化

令和4年度に引き続き、JAEAの意見をフィードバックしながらユーザビリティの向上を図る。また、人材育成も兼ねて、若手研究者・技術者や学生と連携し、装置のマニュアル作成を進める。

④ 放射性微粒子分析の人材育成

JAEAや名古屋大学と連携し、同位体マイクロイメージングに関する基礎知識・技術を修得できるように、関連する大学院生・若手技術者に向けた装置見学会等を実施する。また、JAEAに大学院生を派遣し、技術研修を実施し、現地での分析等の活動を通し育成を図る。

(2) 共鳴イオン化スキームと多色イオン化レーザーシステムの開発（再委託先：名古屋大学）

① イオンビームにて生成した二次中性原子を用いたイオン化スキームの開発

名古屋大学のイオンビームにて生成した二次中性原子の共鳴イオン化スキームの最適化を行う。開発したスキームを工学院大学のマイクロイメージング装置に用い、適用性を明らかにする。これらは工学院大学、JAEAと協力して実施する。

② 多元素迅速分析を実現するための高繰り返し率Ti:Saレーザーシステムの開発

波長切り替えに伴うレーザー光軸の補正装置を開発する。構築した多元素迅速分析用Ti:Saレーザーシステム（光軸補正・制御系を含む）をマイクロイメージング装置に導入し、一次イオンビームにて生成された二次中性原子の多元素分析を実証する。これらは、工学院大学、JAEAと協力して実施する。

③ レーザーによる微量分析の素養を持った人材の育成

教育コンテンツを用いて関連する大学の大学院生に講義を実施する。難分析核種分析の研究開発を行う大学院学生に対し、修士論文研究の一環として研究開発に従事させ、基礎技術を修得させる。また、JAEAまたは工学院大学に大学院生を派遣し、レーザー・イオンビームを用いた分析等を通じた技術研修を実施する。

(3) 1F 汚染サンプルの提供及び分析結果のレビュー（再委託先：東京電力HD）

令和4年度に引き続き、JAEA大洗研究所での1Fサンプル分析用にスミヤ等で採取したサンプルをJAEA大洗研究所に提供する。様々な廃炉プロセスにおいて燃料デブリの性状把握が重要となるが、特に燃料デブリの再臨界性評価に重要な核種分析が行えるように、JAEA大洗研究所での1Fサンプル分析に用いるサンプルは、Uを含む可能性が高い等適切なサンプルを選定し、JAEA大洗研究所に提供する。分析装置開発の状況及びJAEA大洗研究所にて同位体分析されたデータを評価・検討した結果に基づき、同位体マイクロイメージング装置により取得が期待されるデータの廃炉工程への反映可能性等について、再臨界可能性の評価や炉内状況把握への活用等の観点から評価する。

(4) 同位体マイクロイメージング装置を用いた 1F 汚染サンプルの分析（連携先：JAEA）

① 1F 汚染サンプルの分析

1F サンプルの同位体分析（組成、同位体情報）を継続し、U, Pu, Gd, B, Cs 等の分析データを蓄積する。取得した各種情報を基に、燃料デブリ再臨界の可能性や検出される核種の相関性等について検討する。

(5) イオン化スキームの開発（連携先：JAEA）

廃炉において組成情報が必要となる Nd, Gd 等を含有する微粒子分析のため、二波長多段階共鳴イオン化スキームを検討する。令和 4 年度に構築した光ガルバノ分光及びイオンの直接計測セットアップを用いて共鳴イオン化信号を観測し、選定したイオン化スキームのイオン化特性を評価する。

(6) 研究推進

廃研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議を適宜開催する。

3. 実施内容及び成果

3.1 同位体マイクロイメージング装置の実用運転の確立【令和3年度～令和5年度】

3.1.1 検出系の放射線シールド対策【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

同位体マイクロイメージング装置では、波長可変レーザーを用いてイオンビームによってスパッタされた中性原子に対して共鳴イオン化を行う。共鳴イオン化により生成した正イオンは、飛行時間型質量分析器によって質量電荷比毎に分けて検出される。検出器にはマイクロチャンネルプレート（MicroChannel Plate：MCP）によって増幅された電子をアノード電極で捕集し、時間－デジタル変換器（Time-to-Digital Converter：TDC）を用いて検出している。MCPは入射した荷電粒子等を検出可能な電荷数まで増幅させる機能を持っているが、放射線にも反応するため試料から発生した放射線がMCPに照射され、本来の信号（共鳴イオン化によって発生した正イオン）に対してノイズやバックグラウンドとして検出されてしまうことが懸念される。本同位体マイクロイメージング装置は、質量分析における同重体干渉の問題を解決し、固体局所の同位体分布や同位体比を取得できることが最大の特徴である。MCPにおける放射線ノイズは、本装置の性能を大きく左右する重要な課題であるため解決が必要である。

令和3年度は、装置の形状や途中の遮蔽物（ステンレス製真空フランジ等）を考慮し、最大線量 37 MBq（※JAEA 大洗研究所へ導入した装置における一度に試料導入可能な線量上限値）に対しても MCP にノイズが発生しないように鉛遮蔽板（放射線シールド）の構造を設計し、製作した。工学院大学の同位体マイクロイメージング装置を用いて、検出器の部分に製作した放射線シールドが設置できることを確認した。この状態で工学院大学が検証できる最大線量試料（2 kBq）を用いて、測定に影響がないことを確認した。

令和4年度は、JAEA 大洗研究所に設置している同位体マイクロイメージング装置において、開発した放射線シールドの実際の環境下や高線量試料に対するシールド効果の検証を行った。工学院大学では取り扱えなかった高線量試料（1.1 MBq 程度）を用いて、検出系へのシールドの効果が十分であることを確認した。実験で使用した高線量試料から予測し、装置への導入可能な最大線量試料（37 MBq）を想定しても、分析に悪影響がないことが確認できた。

【令和5年度実施内容及び成果】

図 3.1-1 に同位体マイクロイメージング装置の試料台～検出器周辺の装置断面図を示す。試料台から装置までの直線距離は約 500 mm で MCP の有効径は 40 mm である。試料を頂点とした時の MCP に対する立体角は約 0.007 sr である。また、MCP は厚さ 10 mm のステンレス製の ICF フランジに固定されている。図 3.1-2 に開発した放射線シールドの Pb 部材を同位体マイクロイメージング装置に取り付けた際の写真を示す。開発した Pb シールド部材は、厚さ 60 mm であり、MCP がマウントされている真空フランジ（ICF152）に設置して使用する。 ^{137}Cs を主たる γ 線源（0.06 MeV）と仮定し、質量吸収係数（ cm^2/g ）を Pb : 0.11、SUS304 : 0.073 として計算した。ここで、SUS は真空フランジで使用しているステンレス部材に該当する。そのうえで、SUS による遮蔽の放射線減衰率は 1/3、試料から MCP に対する立体角の影響による照射量の減衰率は 1/1600、今回新規に設置する Pb シールド部材の減衰率は 1/1000 であるため、これら全てを考慮した放射線の減衰率は 1/480 万となる。同位体マイクロイメージング装置の典型的な測定時間は、おおよそ 10 分であり、その間に MCP に到達した放射線はランダムな質量電荷比として積算され検出さ

れる。同位体マイクロイメージング装置で用いている飛行時間型質量分析器 (Time-Of-Flight Mass Spectrometer : TOF-MS) では、2 ns の時間分解能で 64 μ s までのイオンの飛行時間を計測しており、想定される最大線量試料 (37 MBq) を考慮した場合でも、10 分間の計測では、減衰率から予測される質量スペクトルのノイズは、全ての飛行時間において 1 count 以下である。令和 4 年度までの概要で述べたとおり、JAEA 大洗研究所の同位体マイクロイメージング装置において、放射線シールドを用いてホット試料分析を令和 4 年度からはじめ、令和 5 年度も継続して行ってきたが、質量スペクトルに放射線のノイズが発生することはなかった。以上から、開発した放射線シールドによる MCP の γ 線に対する遮蔽効果は十分であると結論付けた。

一方で、二次電子検出器の β 線によるノイズの影響について、令和 4 年度までに考慮できていなかったため、令和 5 年度に対応を行った。同位体マイクロイメージング装置では、集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) を走査しイオンビーム励起の二次電子像 (SIM 像) を観察することで、試料形状の把握や分析位置決め用いている。二次電子検出器は試料に近接して設置しており、二次電子がさえぎられてしまうため、試料と二次電子検出器の間に遮蔽物等を設置することはできない。これまでに、JAEA 大洗研究所の同位体マイクロイメージング装置において、ホット試料の分析で二次電子検出器への β 線ノイズが観測されたことはないため、喫緊で対処する必要性は低いと考える。そのため令和 5 年度には、さらに高線量な試料を用いた際のノイズの影響について想定した。併せて、想定を超えてノイズが発生した場合の対策として、二次電子検出器の位置の変更と試料電流像による観察モードについて検討した。ノイズの影響については、同位体マイクロイメージング装置と同様に、二次電子検出器を用いている JAEA 大洗研究所の電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope : FE-SEM) 装置における報告^[1]を用いた。この報告において、90 mSv/h (450 MBq に相当) の試料を分析しても、二次電子検出器の放射線によるノイズは無視できる程度であるとされている。同位体マイクロイメージング装置においては最大線量が 37 MBq までであるため、この範囲内においてノイズの影響はないと結論付けた。

一方で、仮にノイズが発生した場合の対応として、二次電子検出器の位置を試料よりも低い位置に取り付けることでノイズを低減することが期待される。 β 線は高速な電子であるため、二次電子と違い直進性が極めて高い。このため、試料台の影になる部分に二次電子検出器を取り付けることで、二次電子だけを効率よく収集することが可能である。使用している二次電子検出器は ICF70 の真空フランジによって取り付けられており、JAEA 大洗研究所の同位体マイクロイメージング装置には、該当する位置に ICF70 の使用していないポートが余っているため、ノイズの発生に伴い迅速に対応が可能である。もう一つの対応として、二次電子検出器ではなく、試料電流を高速プリアンプを介して、走査信号と同期し画像化する方法を提案した。試料電流も二次電子と同様に試料の形状や組成によって変化を受けるため、試料電流の変化をコントラストにした画像を取得することができる。令和 5 年度は工学院大学の装置を用いて、試料電流により画像が取得できることまで確認した。今後は最適な条件等を検討し、JAEA 大洗研究所の装置へ反映できるように準備を進める。

質量分析器(TOF-MS)

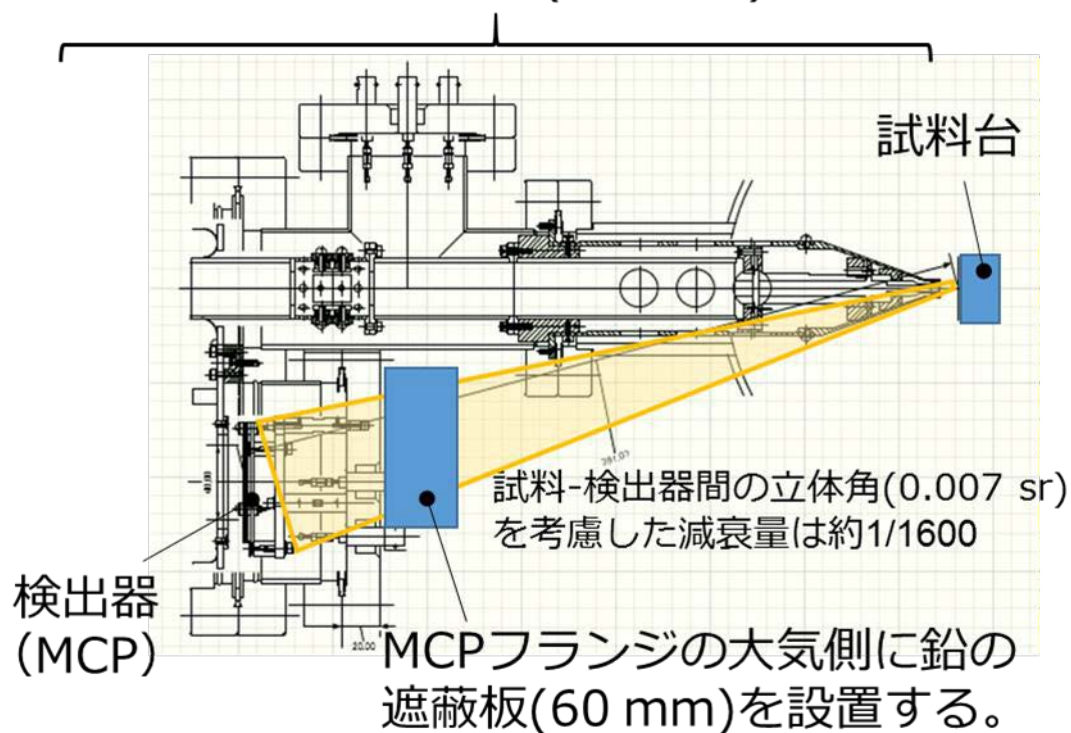


図 3.1-1 同位体マイクロイメージング装置の装置断面図

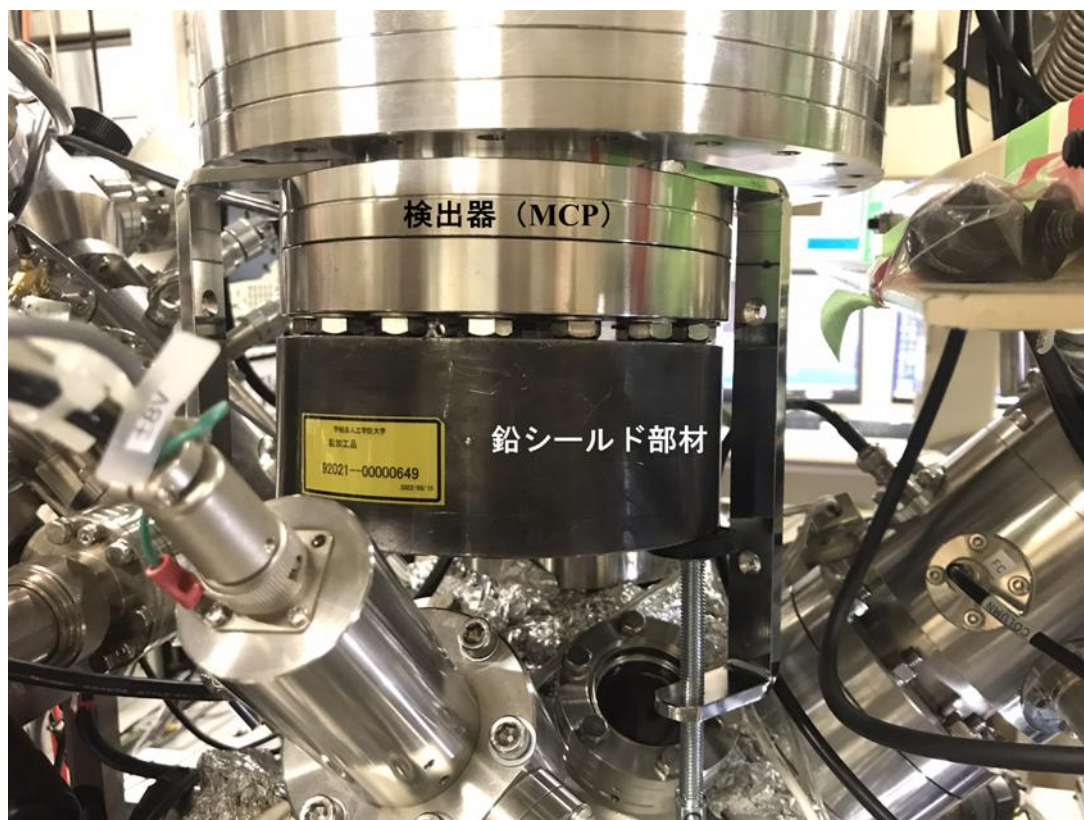


図 3.1-2 シールド部材を検出器に取り付けた様子

3.1.2 試料輸送機構と試料保管（サンプルパーキング）機構の開発

【令和3年度～令和5年度】

(1) 試料輸送機構

【令和4年度までの概要】

試料輸送機構として、キャップ付き試料台を開発し、同位体マイクロイメージング装置内のキャップ着脱機構について、JAEA 大洗研究所の装置への導入まで完了した。安定同位体の試料を用いて、キャップ着脱の実証実験も行った。令和4年度には、粉末試料のための固定法としてインジウム（In）板に埋め込む方法を提案した。安全な粉末試料を用いて、In 板に固定した微粒子が紛失しないこと、位置が移動しないこと等を繰り返し測定し、安全性と測りやすさ（帯電しにくい等）を兼ね備えた方法であることを確認した。その後ホット試料に対してもこの固定方法を採用し、同位体マイクロイメージング装置による分析を実施した。

【令和5年度実施内容及び成果】

令和5年度には、キャップの着脱機構の安全性を高めるための改良を行った。令和4年度までは、キャップには上面にマイナスドライバー型の溝が掘ってあり、キャップ着脱機構の先端もこれに合う形状をしている。キャップ内側にはネジが切っており、キャップ着脱機構を用いて回転させることでキャップの着脱が可能である。この場合、キャップの保持能力が低いため、万が一ではあるが着脱中にキャップが取れる恐れがあった。そのため、図 3.1-3 に示すように、キャップ上面のマイナスドライバー型の溝を廃し、フォークのように側面に3本溝を追加した。これによりキャップの保持機能が改善し、より安全に着脱が可能となった。

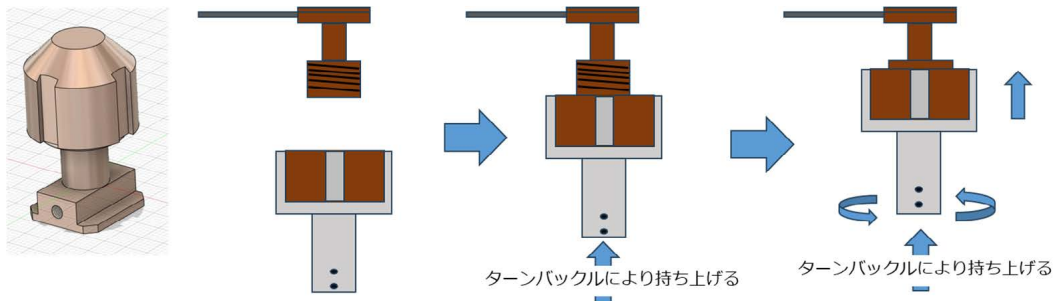


図 3.1-3 新型キャップと着脱機構手順

(2) 試料保管（サンプルパーキング）機構

【令和4年度までの概要】

令和3年度に設計した試料保管（サンプルパーキング）機構を、令和4年度に工学院大学の同位体マイクロイメージング装置に導入した。基本動作の確認や到達真空度、冷却機能等の確認を行った。

【令和5年度実施内容及び成果】

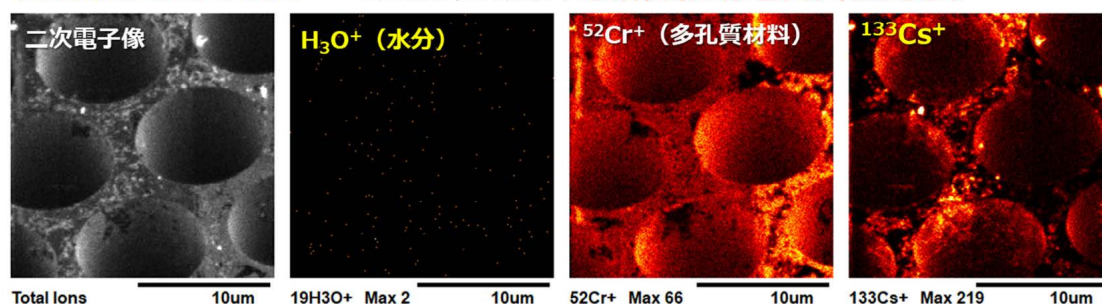
令和5年度には、サンプルパーキングについて追加で改良を行い最大8個まで同時に試料を保管できるようになった。JAEA 大洗研究所の装置への移設は計画内に入っていないが、JAEA 大洗研究所での運用を想定して、工学院大学においてサンプルパーキングを

利用した場合の時間短縮について検討を行った。放射性物質の試料交換では、グリーンハウス内での作業が必須であり、試料交換前後で、線量検査等の複数の工程を必要とする。そのため、試料を一つ一つ交換した場合、8 個分析するのに約 32 時間を要する。一方で、パーキングを用いた場合、8 個の試料を分析するために要する時間は、7.5 時間まで短縮できることがわかった。これは分析のスループットの向上だけでなく、安全性の向上にもつながる結果である。

また、冷却機能の優位性を確認するために、多孔質材料を用いて細孔内の水分を保持した状態での分析を実施した。分析には 0.1 wt% に調整した安定同位体の硝酸セシウム水溶液を用いた。多孔質材料には MCP の破片を用いた。MCP は直径 10 μm 以下の穴が均一に並んだ構造を持っている。この細孔内に硝酸セシウム水溶液を吸収させ、パーキング機構及び同位体マイクロイメージング装置の冷却分析機構を利用して、凍結した状態のまま真空中に導入した。比較対象として、冷却せずに導入した試料についても分析を行った。図 3.1-4 に冷却状態と常温のそれぞれで導入した MCP 内の硝酸セシウム水溶液を分析した結果を示す。試料冷却なしの場合では、水分は蒸発してしまい、水分に由来する成分は検出されなかった。また、水溶液中の Cs は MCP の壁面に析出している様子が観察された。一方で冷却した試料では、MCP の細孔内から水分や Cs に由来する成分が観察できた。以上のことから、水溶性の成分の判断まで可能であることが実証され、冷却機構の優位性が示された。

試料冷却なしの場合

Cs は見られたが、水溶性なのかどうか判定できず



試料冷却ありの場合

Cs は水溶性と判断できる

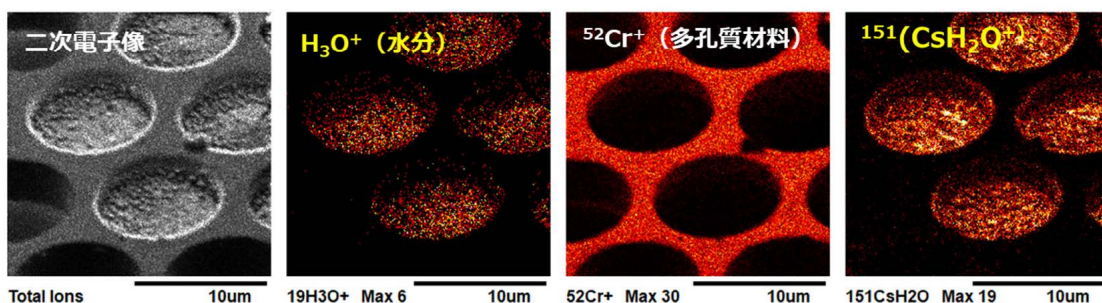


図 3.1-4 MCP に吸収させた硝酸セシウム水溶液の SIMS イメージング
(上段：試料冷却なしの場合、下段：試料冷却ありの場合)

3.1.3 同位体マイクロイメージング装置の自動化及び遠隔化【令和3年度～令和5年度】

(1) 自動化及び遠隔化機構

【令和4年度までの概要】

令和3年度には、粒子位置を記録し試料ステージが自動で移動する機構の実証実験を行った。同位体マイクロイメージング装置では、イオンビーム照射によって発生した二次電子像を検出することで、SIMに近い観察方法が可能である。SIMでは組成情報は得られないが、高速で形状観察が可能であるため、基板上の粒子の探索や分析位置を決定する際に用いられる。その後、TOF-SIMSやR-SNMS測定によって元素分布や同位体分布を調べていく。しかしながら、分析モードの切り替えや分析位置まで試料ステージを移動させることは、分析のスループットに影響を与える。粒子位置の記録と試料ステージの自動化により分析のスループットが著しく向上することを確認した。また、波長可変レーザーを励起するためのイットリウムアルミニウムガーネットレーザー（Yttrium Aluminum Garnet laser : YAGレーザー）について安全性の向上のために遠隔制御で緊急停止できるように対応を行った。使用しているYAGレーザーは出力が強く、危険であるため、安全対策を十分に行わなければならない。これまでYAGレーザーはコントローラのフロントパネルから制御を行っていたが、シリアル通信によってソフトウェアを介してリモートで制御できるようにした。しかしながら、振動・衝撃による意図せぬ光軸の変化や通信不良等の万が一の可能性も考慮し、コントローラのI/O制御ピンを延長して、オペレータの付近に緊急停止のためのインターロックスイッチを設けた。令和4年度では、令和3年度に開発した機構の動作チェックと併せて、パワーやタイミング等の分析データに影響を与えるTi:Saレーザーの調整条件が手動での調整だったため、PCで制御できるように改良した。

【令和5年度実施内容及び成果】

令和5年度には、前年度までに開発した自動化・遠隔化も含めて、当初の計画に沿って、Ti:Saレーザーの基本波一倍波切替機構以外の全ての自動化・遠隔化を進め、実証実験を行った。特に令和5年度には波長を変化させた際の光軸の自動調整機構の整備を進めた。光軸の自動調整機構の概要図を図3.1-5に示す。光軸自動調整機構では、ピエゾミラーと位置敏感型検出器を用いている。波長の変化に伴い移動した光軸の変化量を位置敏感型検出器で測定し、それに伴ってピエゾミラーを制御することで、常に同じ位置に光軸が戻るようにしている。しかしながら、当初は波長調整に伴う光軸の変化量が激しくピエゾミラーの可動範囲を超えていた。そのため、Ti:Saレーザーの共振器の構造を見直し、光軸の変化量が最小になるように発振条件をセットアップすることに成功した。これによりピエゾミラーによる光軸の制御が可能となった。

開発した光軸自動調整機構を用いて、波長を動かした状態での共鳴イオン化信号の復帰と、共鳴イオン化によるイメージングを行った。試料にはIn板上に固定した硝酸セシウムの粉末を用いた。実験は以下の手順で行った。まず、セシウムの共鳴イオン化の波長（1段目：852.35 nm、2段目：917.43 nm）に波長自動調整機構で調整した。この状態で共鳴イオン化の ^{133}Cs に共鳴イオン化の信号が最大になるように手動で調整した。次に、この状態の光軸を光軸自動調整機構のソフトウェア内に記録した。次に、波長を800 nmに戻し、光軸自動調整ソフトで記録した光軸に戻した。この状態から一切を全て自動もしくは遠隔で制御して、再度、セシウムの共鳴イオン化条件になるように調整した。手動で調整した条件と、自動で調整した条件の分析データの比較を行った。図3.1-6に ^{133}Cs

の手動調整と自動調整それぞれによる R-SNMS イメージングを示す。信号強度については同程度の強度まで完全に復帰することが確認できたため、共鳴イオン化のイオン化効率の条件が手動調整と遜色がないことが確認できた。イメージング像からもスパッタリングによる表面の状態変化の影響がわずかにあるが、遜色のない画像を得ることに成功した。以上の結果から、レーザーに関する専門性を有しないユーザーでも共鳴イオン化を達成することができるシステムの開発に成功したと結論付ける。

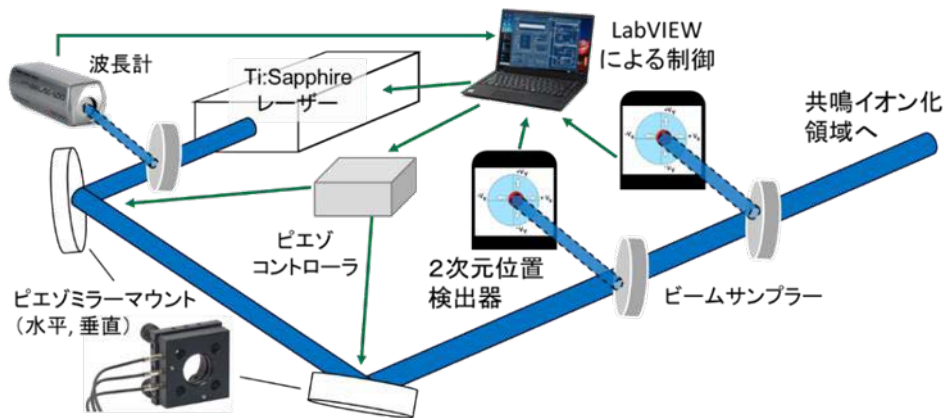


図 3.1-5 光軸自動調整機構の概要図

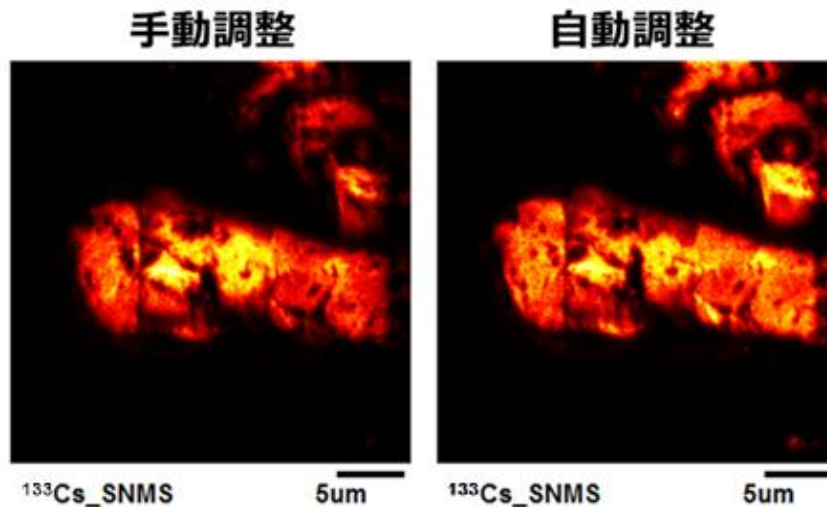


図 3.1-6 R-SNMS イメージングによる手動調整と自動調整の比較

(2) モニタリング機構

【令和 4 年度までの概要】

レーザーの状態（設置環境、パワー、タイミング）は、共鳴イオン化のイオン化効率に大きな影響を与える。従来はオシロスコープ等の計測器を用いて、分析の直前に視覚的に判断していたが、その判断にもある程度のスキルが必要となる。また、常に監視しつづけることも困難であったため、レーザーの状態の監視が客観的・リアルタイムにできるようにモニタリング機構の開発を行った。これにより、レーザーの状態（共鳴イオン化の分析条件）の再現性が高まり、ユーザビリティの向上が達成できた。

【令和 5 年度実施内容及び成果】

令和 5 年度は、令和 4 年度までに開発したモニタリング機構を JAEA 大洗研究所の同位体マイクロイメージング装置へ導入した。一方で、工学院大学での共鳴イオン化の実験で使用することで、改良点等のチェックを行った。その結果、レーザーの状態を正しく監視できていることが確認できた。レーザーの状態が不安定な場合、出力の低下や発振タイミングの変動として現れることがわかった。このため、モニタリング機構の改良は不要と判断し、令和 5 年度に改良は行わなかった。今後も引き続き使用を続け、セットポイント（実験可能な発振条件範囲の設定）やアラート等の機能の追加や、他のレーザー制御システムとの統合化等の改良を目指す。

3.1.4 放射性微粒子分析の人材育成【令和 3 年度～令和 5 年度】

【令和 4 年度までの概要】

JAEA の職員や工学院大学の学生に対して、現状の同位体マイクロイメージング装置の技術指導を行う機会を設けた。具体的には、令和 4 年 3 月 14 日に JAEA 大洗研究所・燃料体試験課に工学院大学の坂本、森田の他に学生 2 名を連れて訪問した。この際に、燃料体試験課の見学と併せて、同位体マイクロイメージング装置の視察も行い、現地職員 2 名に対して技術指導を行った。また、工学院大学の大学院生 2 名を中心に、同位体マイクロイメージング装置で使用するレーザーのセットアップと R-SNMS 測定について、令和 3 年度を通して教育を行った。これらの指導の機会を利用して JAEA と連携し、技術指導に関する教育コンテンツの作成に取り掛かった。教育コンテンツの中身としては、同位体マイクロイメージング装置の原理と応用についてまとめ、操作手順をマニュアル化したものを作成した。

令和 4 年度も引き続き教育コンテンツの拡充を進めた。本装置の波長可変レーザーシステムはエンドユーザー向けにかなりの工夫を凝らしてあるが、それでもルーチンの分析を考えれば、教育ならびに教育に用いる資料の拡充が必須だったため、令和 3 年度版教育コンテンツにレーザーのオペレーション部分を大幅に拡充し、オペレーショントレーニングと合わせ、JAEA 大洗研究所の研究者が単独で 1F 関連試料の同位体マイクロイメージングが行えるよう再整備した。また、JAEA 大洗研究所の職員を工学院大学に招き、同位体マイクロイメージング装置の機構やセットアップ、実際の測定手順等について技術研修を実施した（令和 4 年 7 月 19 日～29 日、工学院大学八王子キャンパスにて）。一方で、工学院大学からも大学院生とともに JAEA 大洗研究所を訪問し、現地職員及び工学院大学の学生に対して育成を行った（令和 4 年 12 月 26 日、27 日、令和 5 年 1 月 19 日、20 日、令和 5 年 3 月 27 日～29 日）。

【令和 5 年度実施内容及び成果】

令和 5 年度も引き続き教育コンテンツの整備を進めた。エンドユーザー向けだけでなく、ある程度の原理や Ti:Sa レーザーの発振作業や調整作業についても資料の拡充を行った。令和 5 年度に開発を進めた自動化・遠隔化のシステムについてもマニュアル化を進めた。マニュアルについては JAEA 大洗研究所の職員からの意見も反映した。また、JAEA 大洗研究所の職員の工学院大学でのオペレーショントレーニングの機会を設けた。

また、RIMS workshop 2024 を通して、工学院大学での見学会を実施し、ドイツやアメリカの研究グループに本研究の成果について紹介する機会を設けた。これにより本研究の成果を海外のグループに対しても発信することができた。工学院大学の本研究にかか

わる学生もこの見学会に参加し、海外のグループと意見交換を行うことができたため、人材育成の一助となった。

この他、JAEA 大洗研究所に大学院生 1 名、学部生 1 名とともに、所内の見学と同位体マイクロイメージング装置の動作状況の確認を行った。また、大学院生 2 名とともに名古屋大学富田研究室を訪問し、見学及び研究打合せを行った。

3.1.5 まとめ

同位体マイクロイメージング装置の実用運転の確立のために、検出系のシールド対策、試料輸送機構、試料保管機構の開発を行った。これにより、JAEA 大洗研究所での使用を想定し、実際の高線量試料に対しても安全で迅速に分析が行える装置となった。これらの機構は、JAEA 大洗研究所への移設を想定して行ったため、技術移転は可能である。既に、放射線シールド機構と試料輸送機構については JAEA 大洗研究所への技術移転が完了している。

同位体マイクロイメージング装置において、特に重要となる共鳴イオン化を行うためのレーザーシステムについては、調整が極めて難しく、特別なスキルが必要とされる。実用化の妨げとなるレーザーの調整に関して、自動化・遠隔化の整備を進め、基本波一倍波の切り替えのための非線形光学結晶の交換以外は、手動での調整が不要となった。これによりレーザーに不慣れなエンドユーザーでも分析ができるようになった。レーザーの自動化・遠隔化については、当初の予定通り工学院大学での検証実験までが完了した。今後、JAEA 大洗研究所への装置へのインストールを予定している。

以上より、エンドユーザー向けの実用的な装置の開発に成功した。

参考文献

- [1] 磯崎 美咲 他, 高線量照射済燃料の観察のための走査型電子顕微鏡の整備,
JAEA-Technology 2015-058, 2016, 28p.
DOI:10.11484/jaea-technology-2015-058

3.2 共鳴イオン化スキームと多色イオン化レーザーシステムの開発（再委託先：名古屋大学） 【令和3年度～令和5年度】

3.2.1 イオンビームにて生成した二次中性原子を用いたイオン化スキームの開発

【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度には、イオンビームにて生成した二次中性原子を用いたイオン化スキームの開発を行うために、名古屋大学の大型飛行時間型質量分析計（Jordan社製）に、PreVac社製の走査型Arイオン銃IS40-E1を組み込み、イオン銃の基本動作を確認した。

令和4年度には、既設のArイオン銃を名古屋大学の大型飛行時間型質量分析装置に組み込むための質量分析装置真空チャンバー改造の設計を行い、イオン銃とイオン銃接続部品を設置し、基本動作を確認した。

【令和5年度実施内容及び成果】

イオン銃を組み込んだ飛行時間型質量分析装置にてレーザー共鳴イオン化スキームの開発を行った。実験の体系を図3.2-1に示す。Arイオン銃（PreVac社製、IS40-E1）の動作条件は、5 kV（コントローラの設定電流：2.0 mA、F1：3380 V、F2：4194 V、Ext：93.1%）であった。試料近傍で発生するイオンの輸送効率を高めるために、コーン状の引き込み電極に変更した。試料には1700 V、引き込み電極（外側コーン電極）には1700 V（パルス幅1.4 μ s）、内側のコーン電極には0 V、収束用電極には1100 V、偏向電極（X方向）には-160 V、偏向電極（Y方向）には0 Vを印加した。イオンは約1.7 m自由飛行したのち、イオン検出器であるMCP（浜松ホトニクス株式会社製、F13447-11）で検出した。MCPには-2000 Vを印加して使用した。MCPで得られた信号はプリアンプ（Ortec社製、VT120A）で増幅された。このパルス信号をデジタイザー（アジレント・テクノロジー株式会社製、U1082A）にて計数した。

試料にはIn箔を用い、図3.2-2に示す2種類の1色共鳴イオン化スキーム（a、b）について検討した。後述のスイッチング型Ti:Saレーザー（繰り返し率10 kHz）を410.3 nm、451.3 nmにチューニングし、一次Arイオンを照射したIn箔の直上に集光して照射した。得られた飛行時間スペクトルを図3.2-3に示す。青で示したのはレーザー（410.29 nm）のみ照射したもの、黒で示したのはレーザー（非共鳴波長、410.18 nm）とイオンビームを照射したもの、赤で示したのはレーザー（共鳴波長、410.29 nm）とイオンビームを照射したものである。イオンビームがない場合でもアブレーション起因のイオンが検出されているが、イオンビームとレーザーを同時に照射し、かつ、共鳴波長となるとInの領域の計数が増加していることがわかる。Inの領域のイオン計数の波長依存性を図3.2-4に示す。スキーム(a)410.3 nm、スキーム(b)451.3 nmともに共鳴が確認された。スイッチング型Ti:Saレーザーの特性により、410.3 nmでは約40 mW、451.3 nmでは約10 mWの出力であり、光強度はスキーム(b)の方が1/4であったが、アインシュタインのA係数はスキーム(b)の方が2倍大きい。下準位のポピュレーションが同じで光強度に共鳴イオン信号強度が比例すると仮定すると、スキーム(b)が(a)と比較して半分程度の信号強度となると予測されたが、両者の共鳴スペクトルの強度比もおおよそ1/2となっていた。この結果より、スイッチング型Ti:Saレーザーを用いた二次中性In原子の共鳴には、スキーム(a)410.3 nmが適することが示された。以上のように、二次中性原子の共鳴イオン化スキームの最適化を検討することが可能な実験系が整備された。

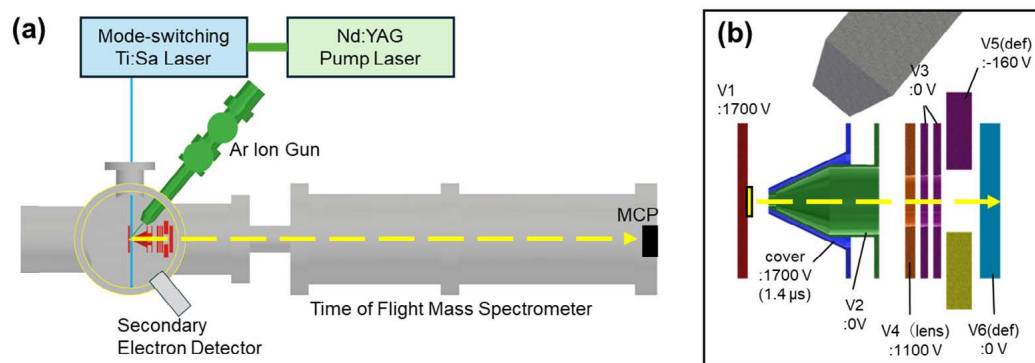


図 3.2-1 レーザー共鳴イオン化二次中性粒子質量分析の実験体系

(a) 全体像、(b) 電極

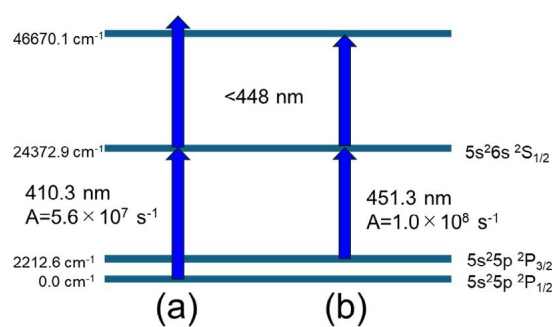


図 3.2-2 In の 1 色共鳴イオン化スキーム

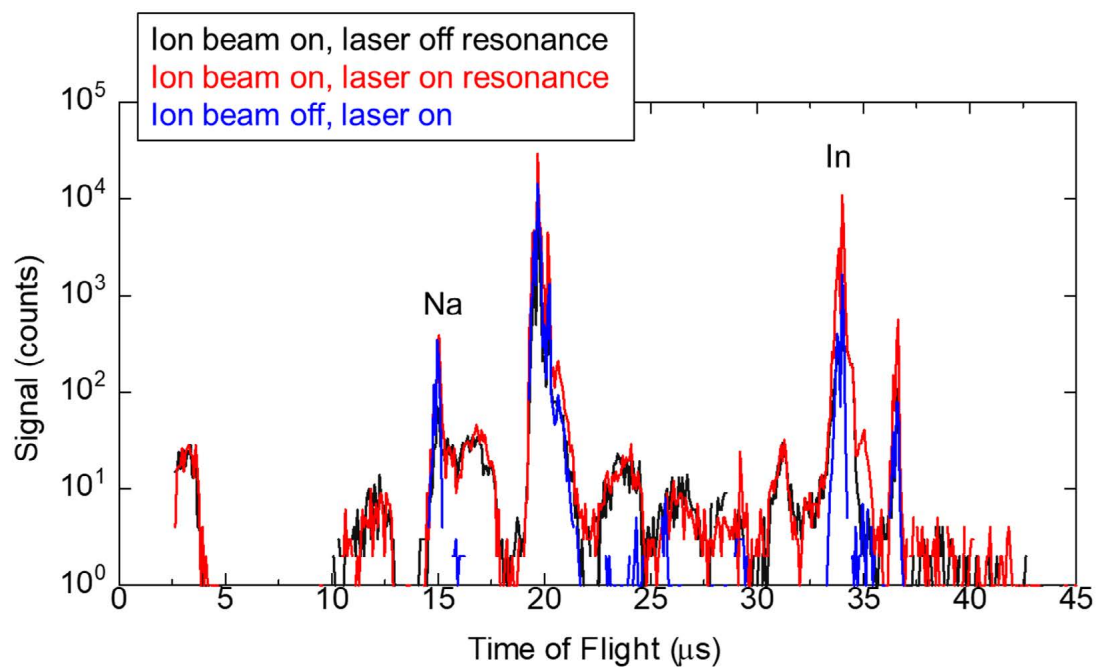


図 3.2-3 飛行時間スペクトル

(青：イオン銃 off・レーザー on、黒：イオン銃 on・レーザー非共鳴波長、
赤：イオン銃 on・レーザー共鳴波長)

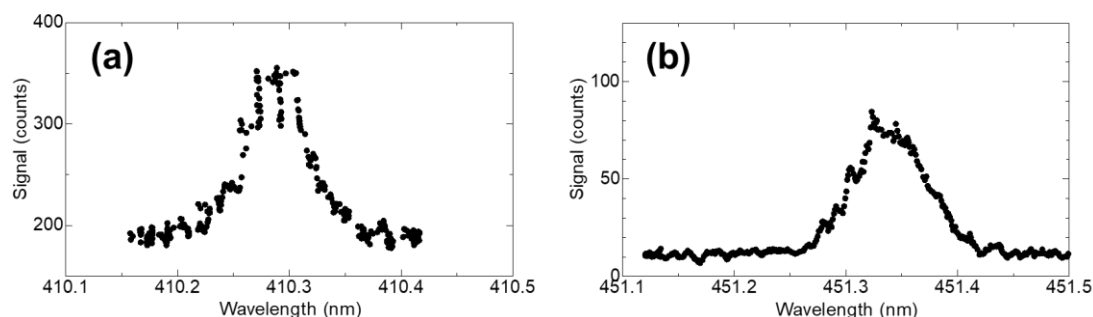


図 3.2-4 共鳴イオン化スペクトル(a)スキーム a 410.3 nm、(b)スキーム b 451.3 nm

3.2.2 多元素迅速分析を実現するための高繰り返し率 Ti:Sa レーザーシステムの開発

【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度には、Ti:Saレーザーの基本波または第二高調波（以下、「SHG」という。）を切り替えて出力するために、Ti:Saレーザーの共振器に切り替え用光学素子を配置するための再設計を行い、基本波出力と第二高調波出力を切り替える機構（ミラー駆動機構）を設計・試作した。リミットスイッチにより高い繰り返し位置再現性を実現した。

この機構を用いてテストベースを構築し、レーザーを発振させ、基本波／SHGの切り替えが約5秒で実現できること、波長800 nmで発振することを確認し、その基本特性を明らかにした。また、切り替え機構を導入した場合の共振器内モードや熱・振動解析のシミュレーション計算を行い、レーザー発振に顕著な影響を与えないことを確認した。

令和4年度には、元素の迅速切り替えのための制御系として、基本波／SHG切り替え機構（ミラー駆動機構）の制御系を構築した。ボタン操作により、ミラーが移動し、基本波とSHG出力を切り替えることを確認した。本レーザーを用いて、3種類元素（Ca、Sr、b）を含む混合溶液をTa箔に滴下・乾燥させ、グラフアイトチューブを用いた抵抗加熱原子源により原子化させた。多元素迅速分析用Ti:Saレーザーと（既存の）グレーティング型Ti:Saレーザーの波長をCaの2色共鳴イオン化スキームの1段目と2段目にチューニングし、その後原子源を加熱しながら、Sr、Ybのスキームに切り替えて質量スペクトルと共鳴スペクトルを取得した。本レーザー光源にて共鳴イオン化スキームに対応した波長に順次切り替えることで、2～3の元素を順次切り替えて共鳴イオン化が実現できることを確認した。加えて、波長切り替えに伴い、レーザー光軸・プロファイル等が変化する。そこで、その補正法の開発に着手した。

【令和5年度実施内容及び成果】

波長切り替えに伴うレーザー光軸を補正する装置を開発した。基本波／SHGの切り替えが可能であるTi:Saレーザーシステム（スイッチング型Ti:Saレーザー）と空間同期システムの概要を図3.2-5に示す。

これを用いて、共鳴イオン化対象元素の迅速切り替えについて検証した。図3.2-6に実験体系を示す。SrとCsを含む溶液をタンタル(Ta)箔に滴下し、乾燥させることで試料を作製した。試料は抵抗加熱によってグラフアイト炉内で原子化した。2台のスイッチ

ング型 Ti:Sa レーザーの発振波長を Cs (1st step : 852.35 nm + 2nd step 917.58 nm) と Sr (1st step : 460.86 nm + 2nd step 767.58 nm) の共鳴イオン化スキームに変更し、共鳴イオン化対象元素を切り替え、生成した Cs と Sr 原子に 2 本のレーザーを照射した。飛行時間型質量分析計により共鳴イオン化で生成されたイオンの飛行時間 (質量) スペクトルを得た。各元素の共鳴イオン化スキームへの波長チューニングの様子とその際の飛行時間スペクトルを図 3.2-7 に示す。約 40 秒で Cs と Sr の共鳴イオン化を迅速に切り替え可能であることを実証した。

工学院大学にて、構築した多元素迅速分析用 Ti:Sa レーザーシステム (光軸補正・制御系を含む) がマイクロイメージング装置に導入され、一次イオンビームにて生成された二次中性原子の多元素分析が実証された。

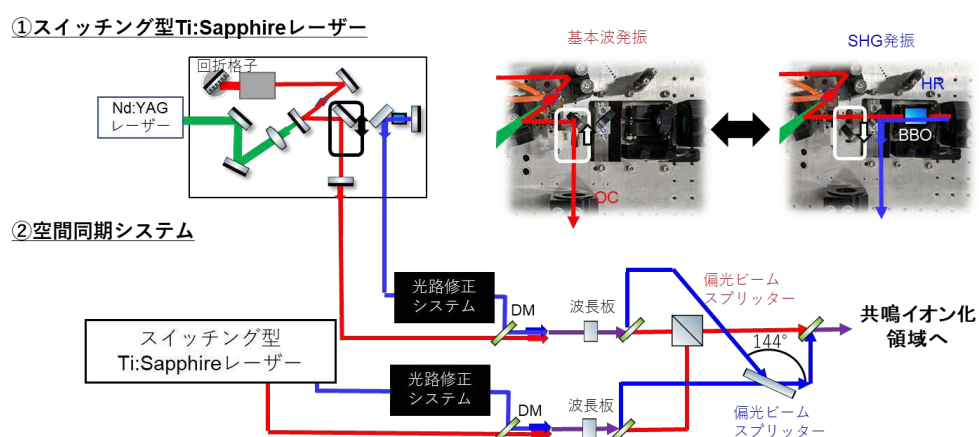


図 3.2-5 スwitchング型 Ti:Sa レーザーと空間同期システムの概要

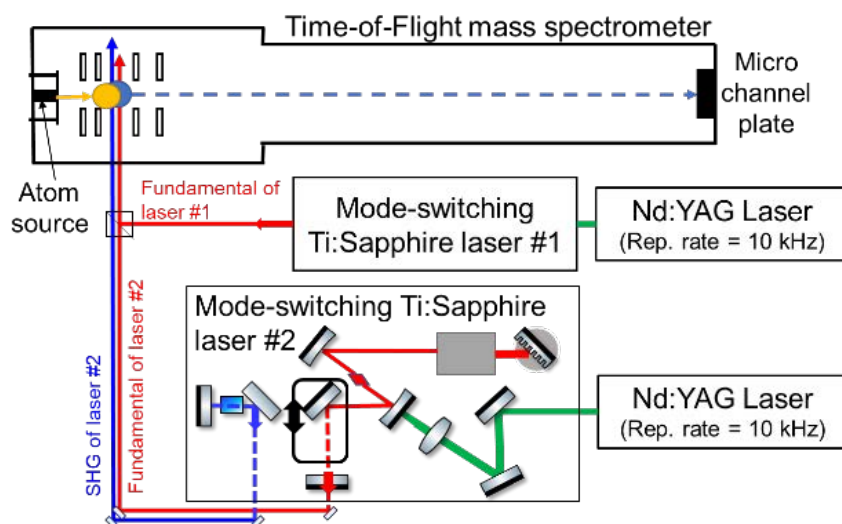


図 3.2-6 共鳴イオン化対象元素 (Cs と Sr) の迅速切り替え実験体系

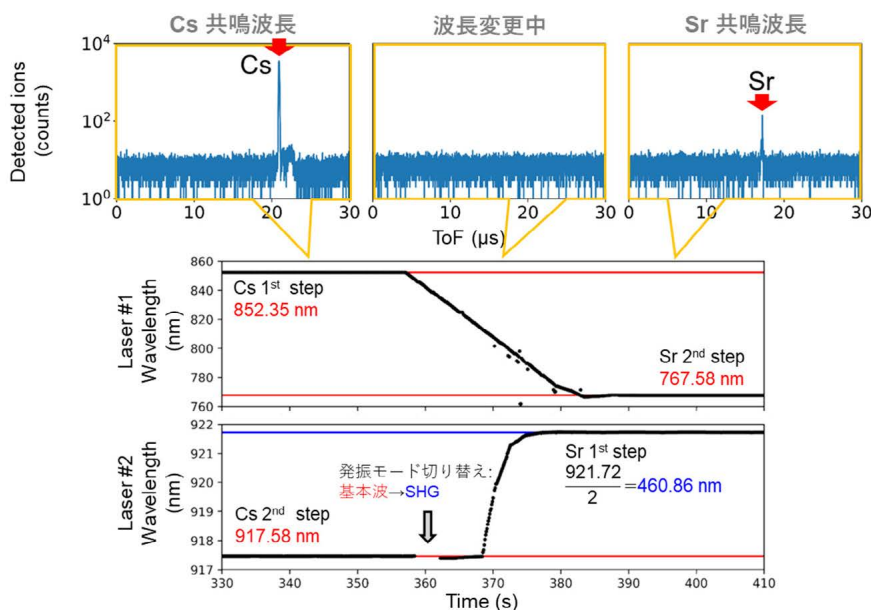


図 3.2-7 2つのスイッチング型 Ti:Sa レーザーの波長変更の様子と飛行時間スペクトル

3.2.3 レーザーによる微量分析の素養を持った人材の育成【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度には、難分析核種分析における放射能分析・質量分析・レーザー分析に関する基礎知識を取得できるような大学院生・若手技術者向けの教育コンテンツを準備した。本研究に参画するグループに所属の大学院生に対し、廃炉に求められる分析など現場の状況を理解させるために、令和4年3月に講演「福島廃炉に向けたレーザー（分光）技術に基づく手法の開発と取り組み」を JAEA のサポートを受け実施した。なお、オンライン（zoom）での実施であった。

令和4年度には、令和3年度に作成した教育コンテンツを用いて、名古屋大学大学院工学研究科の大学院生や若手技術者への講義を実施した。また、令和5年3月 JAEA に名古屋大学大学院工学研究科 修士課程学生を派遣し、レーザーのセットアップ等を通じた技術研修（2日間）を実施した。

【令和5年度実施内容及び成果】

令和4年度と同様に令和3年度に作成した教育コンテンツを用いて、名古屋大学大学院工学研究科の大学院生に講義を実施した。また、名古屋大学大学院工学研究科の大学院生に対し、修士論文研究の一環として難分析核種分析の研究開発に従事させ、基礎技術を修得させた。さらに、工学院大学と連携して大学院生にレーザー・イオンビームを用いた分析等を通じた技術研修を実施した。

3.2.4 まとめ

イオンビームにて生成した二次中性原子の共鳴イオン化スキームを最適化するための実験系を開発し、工学院大学のマイクロイメージング装置に用いた場合の適用性を明らかにした。多元素迅速分析を実現するための高繰り返し率 Ti:Sa レーザーシステムとして、波長切り替えに伴うレーザー光軸の補正装置を開発した。構築した多元素迅速分析用 Ti:Sa

レーザーシステム（光軸補正・制御系を含む）をマイクロイメージング装置に導入した。さらに、教育コンテンツを作成し、本研究に参画するグループに所属する大学の大学院生に講義を実施した。また、修士論文研究の一環として難分析核種分析に関する研究開発に従事させるとともに、各種の技術研修などを実施した。

3.3 1F 汚染サンプルの提供及び分析結果のレビュー（再委託先：東京電力 HD）

【令和 3 年度～令和 5 年度】

3.3.1 1F 汚染サンプルの提供及び分析結果のレビュー【令和 3 年度～令和 5 年度】

(1) 1F 汚染サンプルの提供

【令和 4 年度までの概要】

令和 3 年度及び令和 4 年度には、JAEA 大洗研究所において 1F 実機サンプル分析に適したサンプルの提供を行った。既に JAEA 大洗研究所に保管中のサンプルの中から、1F 2 号機 PCV 内部調査装置付着物（CRD レール上堆積物）を提供した。

【令和 5 年度実施内容及び成果】

1F では、廃炉作業の進捗とともに比較的線量の高い試料が採取されるようになってきており、これまで東京電力 HD では、技術研究組合国際廃炉研究開発機構（IRID）、JAEA と協働して燃料デブリの性状把握や事故進展への理解深化に活用するための 1F 汚染物サンプル分析^{[1][2][3][4][5]}を進めている。これらの分析に用いた試料の一部が JAEA 大洗研究所に保管されている。分析結果から U 等の放射性微粒子を含有していることが明らかになっており、本課題の 1F 実機サンプル分析に適していると考えられるため令和 4 年度に引き続き、これらを本研究で分析するサンプルとして活用することとした。これまでに JAEA 大洗研究所で分析しており、利用できる可能性があるサンプルの例を表 3.3-1 に示す。

令和 5 年度は、令和 4 年度に引き続き 1F2 号機 PCV 内部調査装置付着物（CRD レール上堆積物）を提供し、加えて平成 26 年に 2 号機原子炉建屋オペレーティングフロアで採取した養生シート、平成 29 年に 2 号機原子炉格納容器調査に関連して取得した綿棒及び令和 2 年 1・2 号機 SGTS 配管撤去に関連して取得したスミヤろ紙を提供した。

表 3.3-1 1F 汚染物サンプルの例

号機	名称	採取時期
1	PCV 底部堆積物	平成 29 年 4 月
1	PCV 貫通部（X-2）内堆積物	令和元年 6 月
1	オペレーティングフロアウェルプラグスミヤ	令和元年 7 月～8 月
1/2	SGTS 配管内部ふき取りスミヤ	令和 2 年 5 月
1	PCV 内部調査アクセスルート構築関連サンプル（AWJ 装置）	令和 2 年 3 月
1	PCV 内部調査アクセスルート構築関連サンプル（ガス管理設備）	令和元年 6 月
1	SGTS 室床面スミヤ	令和 2 年 12 月
2	PCV 内部調査装置付着物（CRD レール上堆積物）	平成 29 年 4 月
2	原子炉建屋オペレーティングフロア養生シート	平成 26 年 3 月
2	TIP 配管内閉塞物	平成 25 年 7 月
2	PCV 内部調査装置付着物（カメラ部付着物）	平成 30 年 1 月
2	トーラス室滞留水ろ過物	令和元年 5 月
2	PCV 貫通部（X-6）調査装置付着物	令和 2 年 12 月
2	原子炉ウェル内調査試料	令和 3 年 4 月
2	PCV 貫通部（X-53）付着物	令和 3 年 9～10 月
2	オペレーティングフロアウェルプラグ穿孔内堆積物	令和 3 年 8 月
2	オペレーティングフロア FHM 操作室調査試料	令和 4 年 8 月
2	SGTS 室調査試料	令和 3 年 1 月
3	PCV 内部調査装置付着物（水中ロボット）	平成 29 年 7 月
3	トーラス室滞留水ろ過物	令和元年 5 月
3	RHR 熱交換器(A)残水	令和 3 年 12 月

(2) 分析結果のレビュー

【令和4年度までの概要】

令和3年度には、JAEA 大洗研究所において実施した 1F 実機サンプルの分析結果について再臨界、炉内状況把握その他廃炉の観点からレビューを行った。その結果、SEM、TEM、SIMS 同位体分析間で試料が相互に融通できる仕組みが機能しており、実際に TEM、SIMS で同一視野での分析が実施できることを確認した。TEM による組成分析、結晶学的分析と、SIMS の同位体分析を組み合わせることは、1F 実機サンプルの評価に非常に有効と考えられる。また、検出核種の観点からは、今回の分析では U、Zr、Fe 等が検出されている。このうち U については、 ^{238}U のみ検出され ^{235}U は検出されなかった。 ^{238}U の 1%程度と少量の含有であるが、 ^{235}U の含有量は燃料成分の基本的パラメータであり臨界性とも関連することから、測定を目指す必要があると考えられると評価した。

令和4年度には、1F2 号機 PCV 内部調査装置付着物 (CRD レール上堆積物) のサンプル上に見つかった 300 μm 程度の粒子を、FIB で加工し断面を削りながら実施した分析結果について検討した。これまでの 1F の放射性微粒子に着目した分析では、FIB で薄膜試料片を作製したうえで TEM-EDS を用いた分析を行っていたのに対し、本装置では加工しながら同一装置で観察可能であることから比較的容易に 3 次元的な情報を取得できることが確認された。本粒子の場合では、表面付近にアルミニウム (Al) が見られ、内部では Fe が主体であることから Fe と Al が異なる経路をたどった可能性があり、例えば Al が粒子表面に蒸着されるような生成プロセスをたどった可能性があることが確認された。また、燃料棒成分である U 及び Zr に着目すると両者はほぼ同じ位置で検出されており、1F サンプル中の粒子で広く見られる U、Zr の酸化物を含む可能性が高いと考えられるが、U、Zr の組成比等についてより定量的に整理することができれば評価に役立つと考えられる。

また、1F2 号機 PCV 内部調査装置付着物 (CRD レール上堆積物) 上の局所 U 同位体測定結果から評価された U 濃縮度について検討した。1 箇所のデータであるものの、約 2.5% の濃縮度は、BWR 燃料には意図的に濃縮度の分布がつけられていることを踏まえると、事故当時の 1F2 号機の炉内装荷燃料の濃縮度の平均値約 2%と整合する値である。粒子毎の濃縮度あるいは粒子内の濃縮度分布を知ることは、事故進展の過程で U の拡散がどの程度進んだか等の情報に役立つ。また、U 濃縮度は臨界等の観点からも重要なパラメータの一つである。この他の微量核種についても優先度をつけて分析精度を高めていくことが、炉内状況把握、事故進展理解の高度化に役立つ情報を取得する観点で重要である。

【令和5年度実施内容及び成果】

JAEA 大洗研究所において実施した、2 号機原子炉建屋オペレーティングフロアで採取された養生シートの分析結果について検討を行った。養生シートを In 板に擦り付け、粒子をサンプリングしたものについて、粒子 A~B の 3 個粒子について SIMS モードでの分析の結果が取得されている。一例として、粒子 A のマッピング像を図 3.3-1 に示す。Ca、Al、Si が近傍に存在し、コンクリートまたはケイ酸系断熱材に由来する可能性があると考えられる。Fe は粒子に全体的に分布しており、由来としては、鋼材の他コンクリートの可能性がある。なお、マッピングでは質量数 56 を ^{56}Fe と解釈しており、 $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ の可能性を否定する必要があるが、こうした場合にはレーザー共鳴により Ca、Fe を分離することで精度向上が可能と考えられる。

粒子 C では、Na、Na₂、Na₂Cl₂、Na₂Cl₃ が同一位置で確認されたことから、Na が NaCl の形で存在する可能性が確認された。このような、単一元素でなく化合物も踏まえた推定を行う場合に、特に 1F で取得される汚染物サンプルや燃料デブリは構成元素が不明であることが解釈を難しくすると思われ、今後 1F 実機サンプルの知見を蓄積していくことが重要であると考えられる。また、一般に EDS では Zn が存在すると Na と誤認することがあり、質量数を知ることができる本手法は、Na の局所分析として有効であることが確認され、化学分析や SEM/TEM/EDS/WDS 等他の分析手法を組み合わせることで、よりサンプルの持つ情報を引き出すことができると考えられる。

同位体比評価の例として、粒子 A の結果を図 3.3-2 に示す。炉心平均の ORIGIN 解析結果^[6]と分析結果は、概ね整合している。Cs 同位体比の局所性や解析結果の不確かさを踏まえると、数値同士の単純な比較は困難であるが、¹³⁵Cs/¹³⁷Cs 比は 1 号機と 2、3 号機の間値を取っており整合していると考えられ、粒子サイズの Cs 比が取得できていることが確認された。

また、1F サンプル中の粒子に対し、レーザー共鳴イオン化の過程で粒子をアブレーションしたケースが報告されており、試料・レーザーの出力・照射時間、位置調整手順、インターロック等の工夫により、粒子を失うことを回避できるようにすることで、容易に取り扱えるものとする。

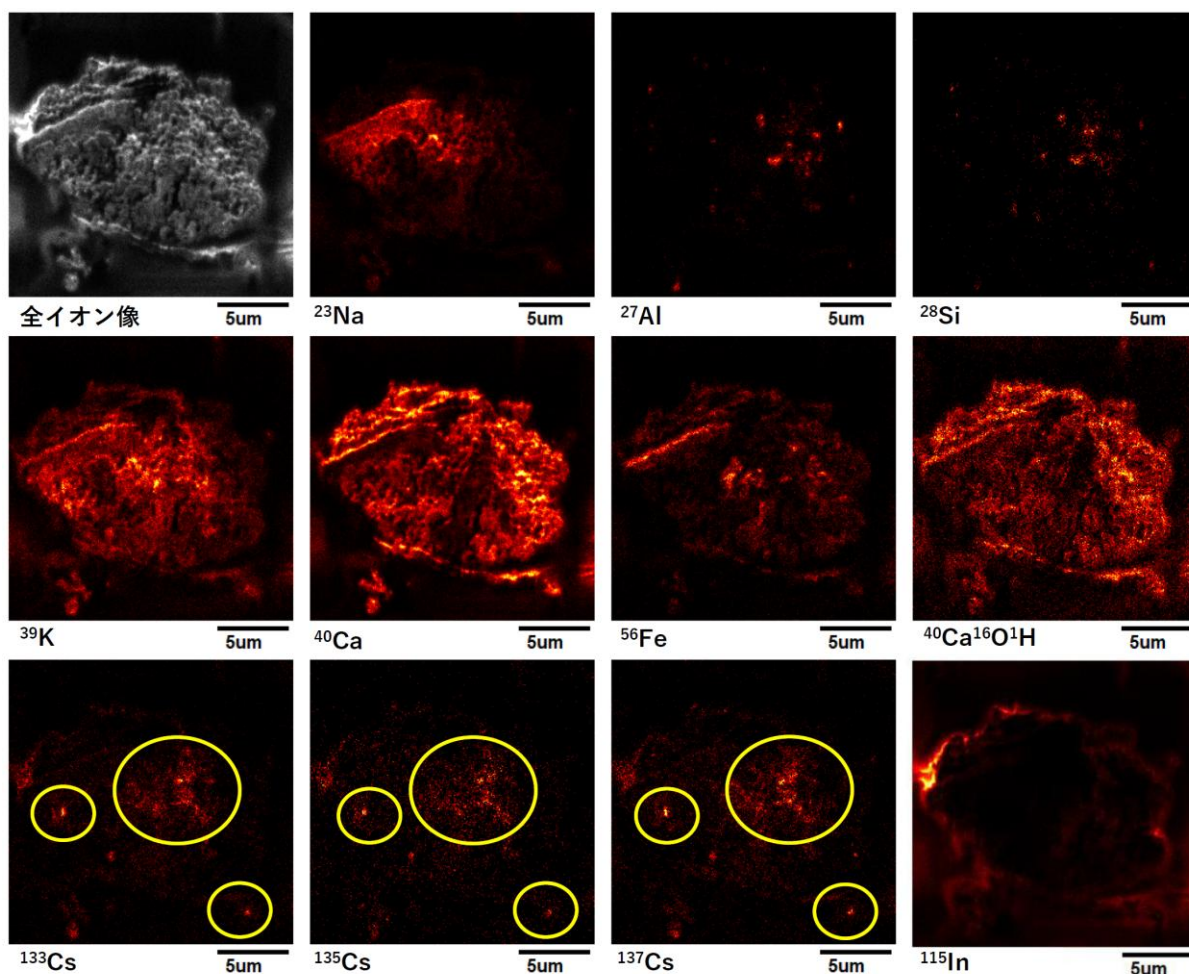
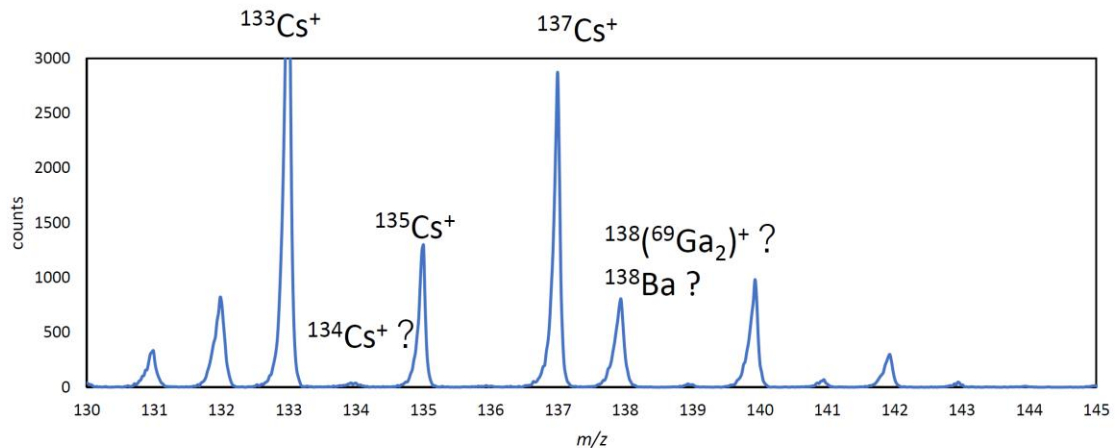


図 3.3-1 SIMS マッピング像 (粒子 A)

分析面全面から取得したマススペクトル



	Isotope ratio ($^{137}\text{Cs} = 1$)	SD (σ)	※Unit 1	※Unit 2	※Unit 3
^{133}Cs	1.5661	0.026620	1.34	1.30	1.30
^{134}Cs	0.02631	0.0008666	0.00108	0.00125	0.00120
^{135}Cs	0.46700	0.0032920	0.526	0.453	0.466
^{137}Cs	1	-	1.00	1.00	1.00

※Cs同位体の半減期もとに、事故発生時から13年経過後として算出

(「JAEA-Data/Code 2012-018」参照)^[5]

図 3.3-2 マススペクトルと Cs 同位体比評価 (粒子 A)

また、3.4.2 項「①1F 汚染サンプル (2 号機格納容器内部調査装置付着物)」の分析結果 (図 3.4-3、表 3.4-1) からは、天然存在比と異なる $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ の同位体比が測定されており、照射影響によるとすれば、制御棒成分を特定しうる可能性があることを確認した。

3.3.2 まとめ

令和 4 年度に引き続き、U 等を含有する放射性微粒子を含む可能性が高いサンプルとして、1F2 号機の PCV 内部調査装置付着物 (CRD レール上堆積物) を選定し、JAEA 大洗研究所に提供した。JAEA 大洗研究所にて分析された局所の組成・結晶構造・同位体データを評価・検討し、臨界可能性の評価や炉内状況把握における同技術の有効性と今後の課題についてユーザーの観点からまとめることにより、取得されたデータの廃炉工程への反映可能性等を評価した。

3.4 同位体マイクロイメージング装置を用いた 1F 汚染サンプルの分析（連携先：JAEA）

【令和 3 年度～令和 5 年度】

3.4.1 装置整備【令和 3 年度～令和 4 年度】

JAEA 大洗研究所 FMF は、1F 汚染サンプルに加え、将来的に燃料デブリの受入れ・取り扱いが可能な許認可の取得を既に完了した施設である。FMF では工学院大学で開発した同位体マイクロイメージング装置を導入しているが、少量燃料デブリや 1F 汚染サンプルに対する分析を行うためには、新たに同位体マイクロイメージング装置における核燃料物質の取り扱いの許可取得を行う必要があった。そのため、令和 3 年度には、同位体マイクロイメージング装置における核燃料物質の取り扱いを可能とするための許可取得手続きを行った。具体的には、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律第 55 条の 2 第 3 項の規定に基づき、FMF に導入済の同位体マイクロイメージング装置について、火災対策、閉じ込め対策及び遮蔽対策に係る原子力規制委員会による確認を受けるための使用前確認申請の作成・検討を行い、JAEA 内の安全審査等を経て、令和 3 年 10 月に提出した。令和 4 年 1 月に原子力規制委員会による現地検査等が行われ、同月に使用前確認証を受領した。これにより、FMF の同位体マイクロイメージング装置を用いた 1F 汚染サンプル及び少量燃料デブリの同位体分析（ホット分析）が可能となり、FMF では既に使用可能な装置を含めて、燃料デブリ分析への適用が期待されている X 線 CT 装置や SEM、TEM 等による一連の固体分析が可能な試験フィールドを構築することができた。

3.4.2 1F 汚染サンプルの分析【令和 3 年度～令和 5 年度】

(1) 令和 4 年度までの概要

東京電力 HD から提供された 1F 汚染分析を実施した。試料中から発見した粒子に対して FIB による断面加工を段階的に施すことで、粒子の表面から内部の同位体組成を評価した。また、粒子内部から燃料成分と考えられる U、UO、UO₂ の信号検出に成功した。

(2) 令和 5 年度実施内容及び成果

令和 4 年度に引き続き、同位体マイクロイメージング装置を用いて、東京電力 HD から提供された 1F 汚染サンプルの組成や同位体情報に係る分析を実施した。令和 5 年度は、当該装置にて検出した二次イオンの飛行時間計測に用いている TDC を取り替えたことで、令和 4 年度に確認された取得信号における高いバックグラウンドノイズを解消させることに成功した。また、当該装置に付属する FIB の内部電極の位置ずれを調整することで、取得するイメージング像の面分解能も向上させることにも成功した。そこで令和 5 年度は、令和 4 年度に用いた 1F 汚染サンプル（2 号機格納容器内部調査装置付着物）^{[1][2]}の再分析を実施し、サンプル内部の U、B 等の核種組成に着目した新規データを取得した。また、別の 1F 汚染サンプル（2 号機原子炉建屋オペレーティングフロア養生シート）^[3]での分析も実施し、Cs 等の核種組成に着目したデータを取得した。

加えて、令和 3 年度に製作した SEM 兼同位体マイクロイメージング装置用試料マウントを利用して、1F 汚染サンプルの同位体マイクロイメージング装置及び SEM での分析を行い、測定データの比較・評価を行った。

①1F 汚染サンプル（2 号機格納容器内部調査装置付着物）の同位体分析

令和 4 年度に引き続き、同位体マイクロイメージング装置を用いて、2 号機格納容器内部調査（X-6 ペネ貫通孔）の際に使用した堆積物除去装置の付着物試料の分析を行った。当該試料は、令和 4 年度に分析用に試料調製済みであり、図 3.4-1 のように同位体マイクロイメージング装置用の試料マウントに貼り付けた In 箔に分析試料を押し付け固定したものである。

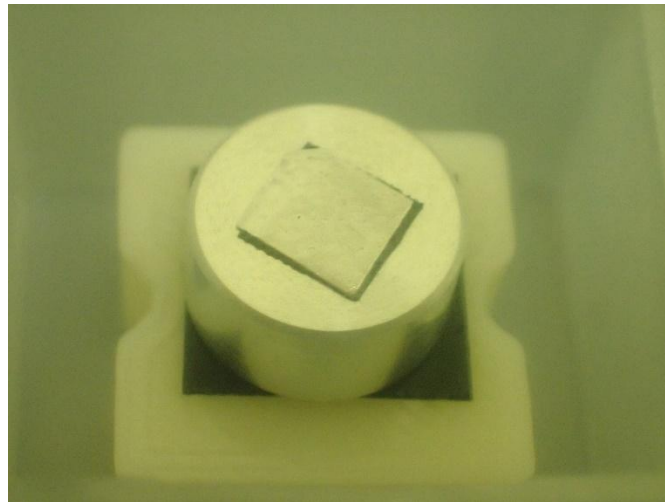


図 3.4-1 分析に用いた試料

本分析では、まず試料から分析対象とする粒子を搜索するために試料全体の二次電子像観察を行った。図 3.4-2 に試料全体の二次電子像を示す。試料マウントに貼り付けた In 箔上には、令和 4 年度に分析を実施した U 含有粒子（図 3.4-2 の MP1）の他に、粒径 10～100 μm 程度の粒子が複数個存在することを確認した。次に、図 3.4-2 に示す粒子 10 個を選定し（令和 4 年度分析を実施した U 含有粒子を含む）、各粒子に対して分析を実施した。

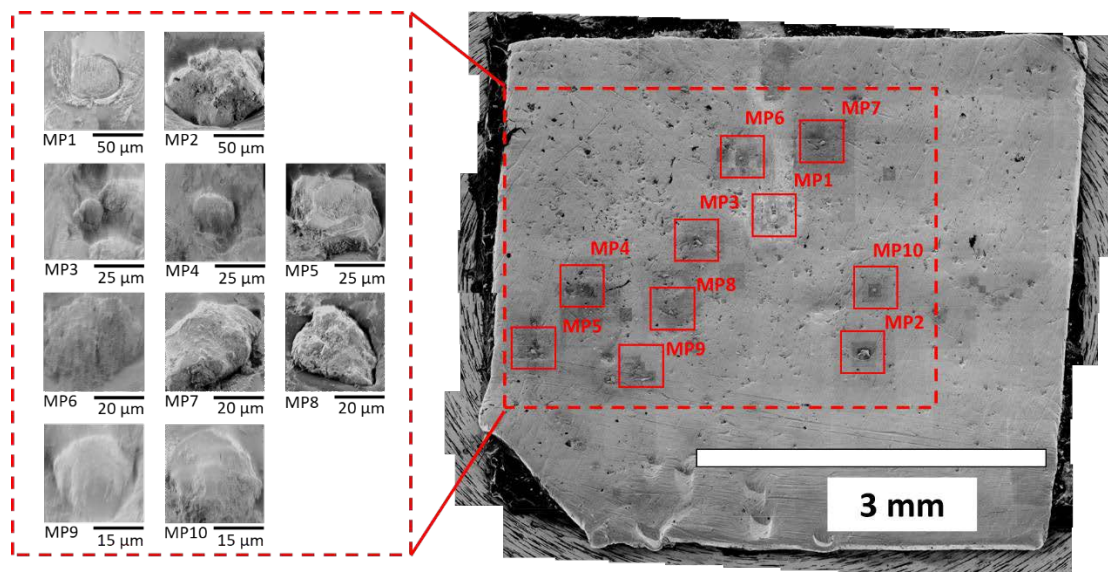
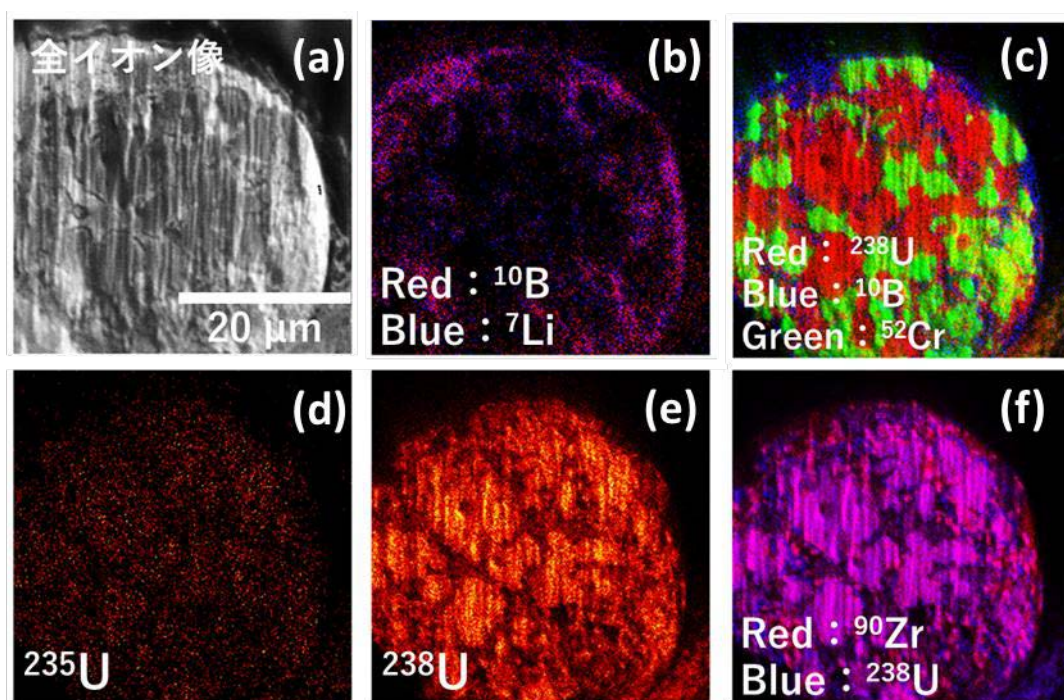
図 3.4-2 分析試料全体の二次電子像
(選定した各粒子に MP1～MP10 の採番)

図 3.4-3 は、図 3.4-2 の MP1 の分析により取得した組成イメージング像である。なお、分析粒子には FIB による断面加工が施されている。令和 5 年度は FIB 内部電極のメンテナンスにより、取得イメージング像の面分解能が改善されている。その結果、令和 4 年度の分析時にも確認されたが、図 3.4-3 の(c)及び図 3.4-3 の(f)より、粒子内部の ^{52}Cr (SUS 成分と考えられる) と ^{238}U (燃料成分であると考えられる) が分離して存在すること、 ^{90}Zr (被覆管成分であると考えられる) と ^{238}U が同一の分布であることを、より明瞭に確認することができた。また、令和 5 年度は同位体マイクロイメージング装置で使用している TDC の

取り替えを行うことで、令和4年度まで確認されていた検出信号のバックグラウンドノイズが抑制されている。その結果、図3.4-4に示すように、令和4年度は確認することができなかった ^{235}U の信号を検出することに成功した。ここで、図3.4-3の(d)より確認できる粒子内の ^{235}U ($m/z = 235$)の分布と図3.4-3の(e)より確認できる粒子内の ^{238}U ($m/z = 238$)の分布が一致していることから、今回検出した信号が間違いなく ^{235}U の信号であると判断できる。さらに、令和5年度の分析ではLiとBの検出にも成功した。図3.4-3の(b)は検出された ^7Li (青色で表示)と ^{10}B (赤色で表示)の分布を示したイメージング像である。どちらの核種も粒子内部から検出されていることから、コンタミ (試料汚染)ではなく、粒子由来の成分であることが判断できる。コンタミではない場合、検出されたBは制御棒成分であると考えられることから、図3.4-3の(c)からは、燃料成分の ^{238}U (赤色)と制御棒成分の ^{10}B (青色)の随伴性に係る分布情報が確認できた。また、図3.4-3の(b)からは、 ^7Li と ^{10}B の粒子内の分布が一致していることも確認できる。ここで、この検出されたLiとBの同位体比の確認を行った。表3.4-1は、検出されたLi及びBの測定同位体比 ($^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 及び $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)を天然同位体比^[4]と比較したものである。表3.4-1より、Liの測定同位体比は天然同位体比に対して有意に高い値であり、Bの測定同位体比は天然同位体比に対して低い値であることが確認された。この結果より、今回の分析で粒子内部より検出された ^7Li は、燃料制御棒成分と考えられる ^{10}B と衝突中性子との核変換反応である $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応により生じたものである可能性が考えられる。



- (a) : 全イオン像
- (b) : ^{10}B (赤色)と ^7Li (青色)のイメージング像
- (c) : ^{238}U (赤色)、 ^{10}B (青色)、 ^{52}Cr (緑色)のイメージング像
- (d) : ^{235}U のイメージング像
- (e) : ^{238}U のイメージング像
- (f) : ^{90}Zr (赤色)と ^{238}U (青色)のイメージング像

図3.4-3 MP1の組成イメージング像

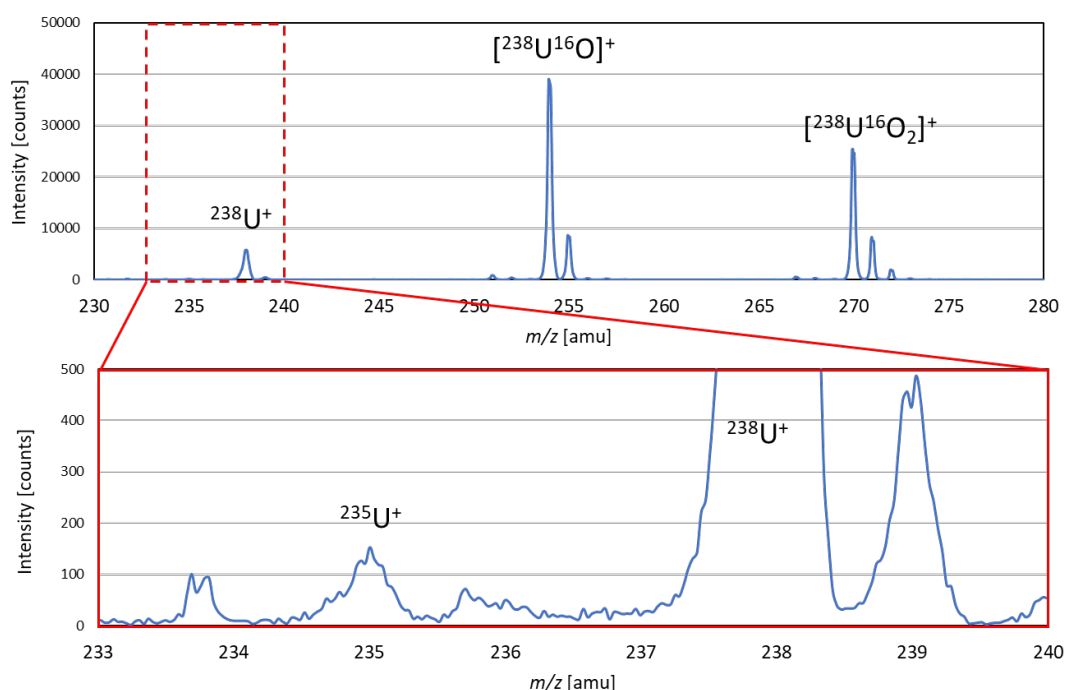


図 3.4-4 MP1 より検出された U のマススペクトル

表 3.4-1 MP1 より検出された Li と B の同位体比

	天然同位体比	※測定同位体比	※標準偏差
$^7\text{Li} / ^6\text{Li}$	12.2	68.5	12.8
$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$	4.03	4.366	0.1402

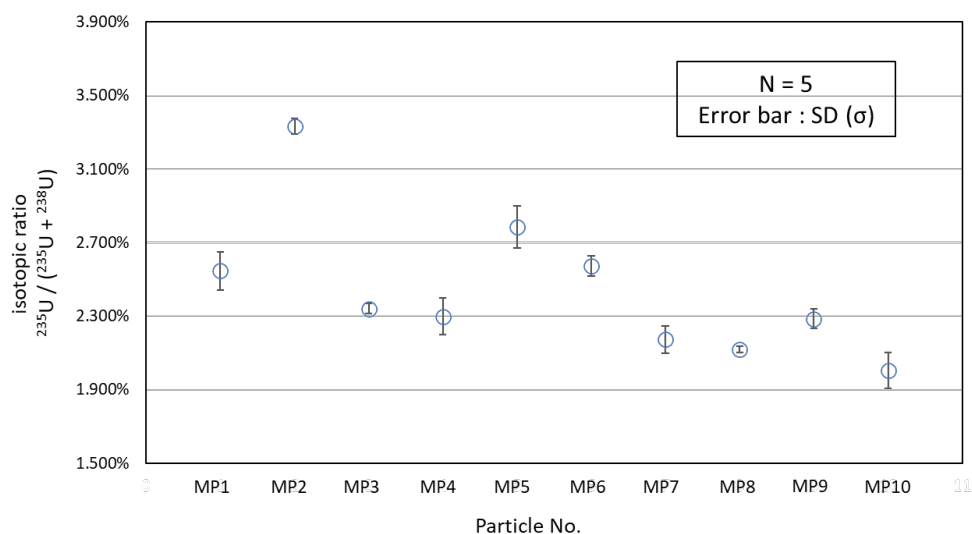
※ 5回の繰り返し測定により取得した各核種のカウント数より算出

表 3.4-2 及び図 3.4-5 は、図 3.4-2 に示す 10 個の粒子 (MP1～MP10) に対する分析により検出された U の測定同位体比 ($^{235}\text{U} / (^{235}\text{U} + ^{238}\text{U})$) を示したものである。分析した粒子全てから U が検出され、個別粒子の U 同位体比 ($^{235}\text{U} / (^{235}\text{U} + ^{238}\text{U})$: ^{235}U の濃縮度) を算出することに成功した。表 3.4-2 及び図 3.4-5 から、各粒子の ^{235}U の濃縮度には、2.0%～3.4%の範囲でバラつきがあることが確認できた。なお、2 号機の燃料初期装荷時の ^{235}U の平均濃縮度は 3.7 wt%であり^[5]、算出された各粒子の ^{235}U の濃縮度の値は全てこの値を下回っていることから、測定結果は妥当であると考えられる。

表 3. 4-2 MP1～MP10 の ^{235}U の濃縮度

$^{235}\text{U} / (^{235}\text{U} + ^{238}\text{U})$		
	※測定同位体比 [%]	※標準偏差 [%]
MP1	2.546	0.1036
MP2	3.332	0.04337
MP3	2.341	0.02710
MP4	2.299	0.1012
MP5	2.786	0.1132
MP6	2.573	0.05402
MP7	2.172	0.07387
MP8	2.121	0.01656
MP9	2.286	0.05428
MP10	2.005	0.0980

※ 5回の繰り返し測定により取得した各核種のカウント数より算出

図 3. 4-5 MP1～MP10 の ^{235}U の濃縮度

②1F 汚染サンプル（2号機原子炉建屋オペレーティングフロア養生シート）の同位体分析
 同位体マイクロイメージング装置を用いて、2号機原子炉建屋オペレーティングフロアにて調査用ロボットにより採取された養生シートの分析を行った。当該試料は、図 3. 4-6 に示すように、同位体マイクロイメージング装置用の試料マウントに貼り付けた In 箔に分析試料を押し付けて固定した。なお、試料マウント上には 2 つの In 箔が固定されており、片方は今回分析を行った養生シート試料を固定したものであり、もう片方は試薬の安定同位体である炭酸セシウム（和光化学株式会社製、CAS：036-06541）の粉末を固定したもの

である。この炭酸セシウムの試薬は、養生シート試料から検出される Cs の同位体に対してレーザー共鳴イオン化を実施する際のレーザー調整作業に利用するために用意したものである。また、これと同様に、試料マウント上に固定された針もレーザー調整に利用するために用意したものである。

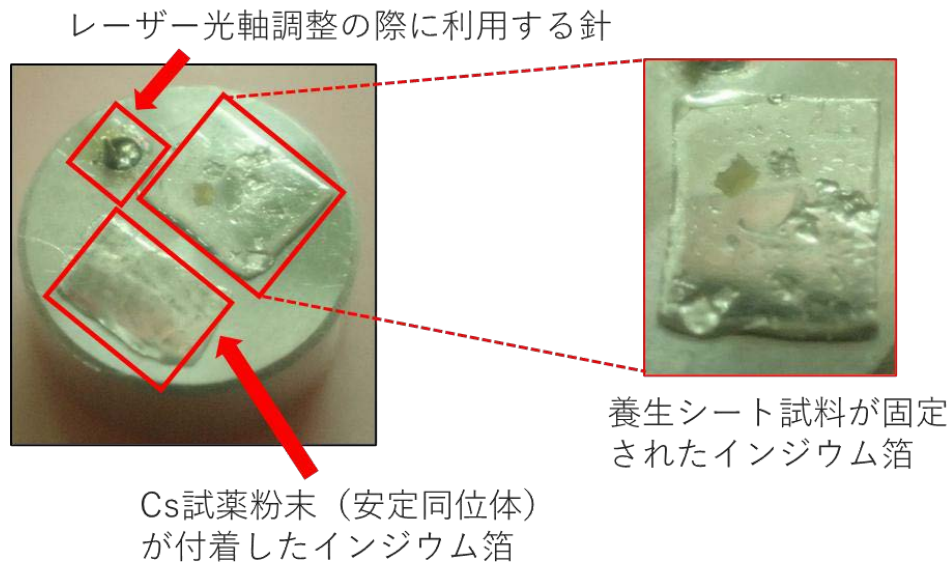
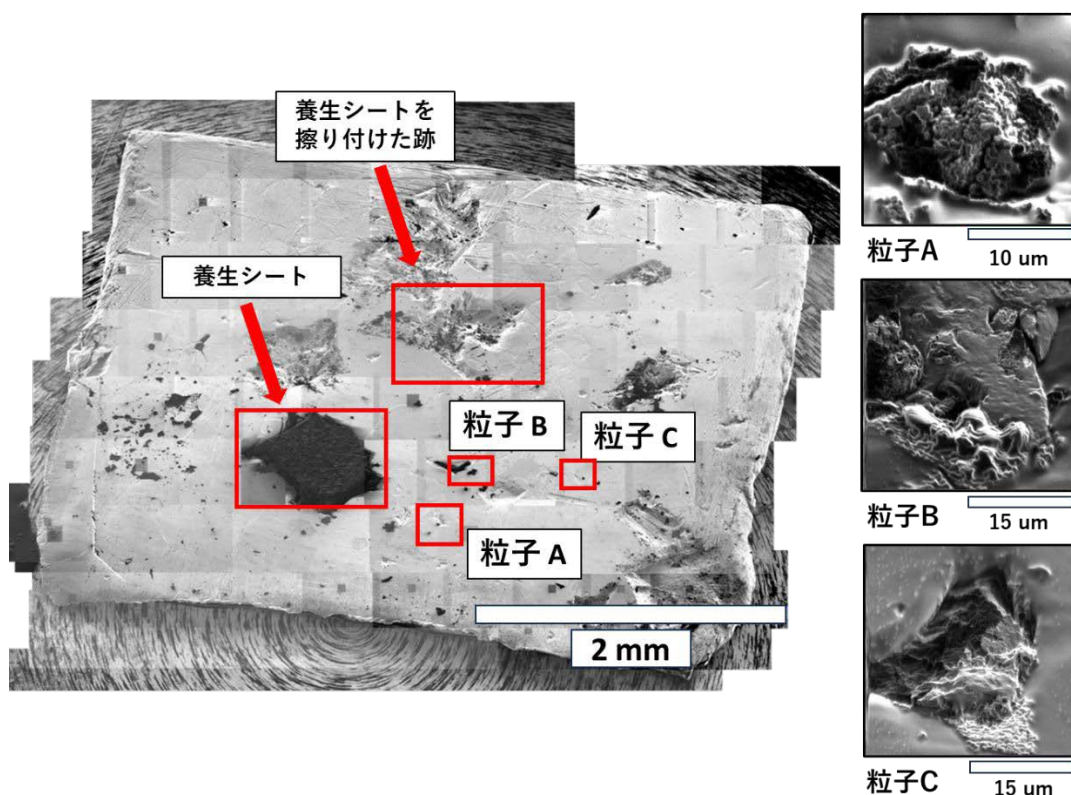


図 3.4-6 分析に用いた試料

本分析では、まず試料から分析対象とする粒子を搜索するため、試料全体（養生シートが固定された In 箔）の二次電子像観察を行った。図 3.4-7 に試料全体の二次電子像を示す。試料マウントに貼り付けた In 箔上には養生シート本体の他に、試料調製時に In 箔に養生シートを固定させる過程で生じたと考えられる複数の擦り付け跡が確認された。また、粒子は養生シート外の周辺にも複数分布していることが確認された。本分析にあたり、当初は養生シート上に分布する粒子に着目し、SIMS 分析及びレーザー共鳴イオン化の調整を行っていたが、試料の形状や In 箔との高低差などの問題から、養生シート上に分布する粒子に対して十分な分析結果を得ることが難しいという結論に至った。そこで本分析では、養生シート外に分布する 3 つの粒子（図 3.4-7 の粒子 A～C）に着目して分析を実施した。



(選定した各粒子に A～C の採番)

図 3.4-7 分析試料全体（養生シートが固定された In 箔）の二次電子像

図 3.4-8～図 3.4-10 は、図 3.4-7 の粒子 A～C の分析により取得した組成イメージング像である。全粒子において、Na、Al、Si、K、Ca、Fe、Cs の成分が共通して検出された。Na と K についてはコンタミ成分（試料汚染）であることが考えられるが、粒子 C に分布する Na（図 3.4-10 の (b)）については、粒子 A 及び粒子 B と比較して非常に強く検出された。そこで、粒子 C から検出された $m/z = 46$ (Na の二量体)、 $m/z = 81, 82$ (Na_2Cl の同位体分子)、 $m/z = 139, 141, 143$ (Na_3Cl_2 の同位体分子)、 $m/z = 197, 199, 201, 203$ (Na_4Cl_3 の同位体分子) の分布を確認したところ、図 3.4-11 に示すように全ての Na 及び NaCl 同位体分子の分布が一致していた。よって、粒子 C から検出された Na はコンタミではなく、塩化ナトリウム（塩）であると考えられる。図 3.4-8～図 3.4-10 の (f)、(g)、(h) より、粒子 A～C では共通して Ca と Fe の成分が粒子の大部分に分布していることが確認された。このことから、粒子 A～C の母材はコンクリートの成分であることが考えられる。また、今回の分析では各粒子から Cs の検出にも成功した。図 3.4-8～図 3.4-10 の (i)、(j)、(k) は、各粒子から検出された $m/z = 133, 135, 137$ の分布であるが、全ての分布が一致していることから、今回の分析で検出した $m/z = 133, 135, 137$ の信号は間違いなく Cs 同位体 (^{133}Cs 、 ^{135}Cs 、 ^{137}Cs) のものであると判断できる。

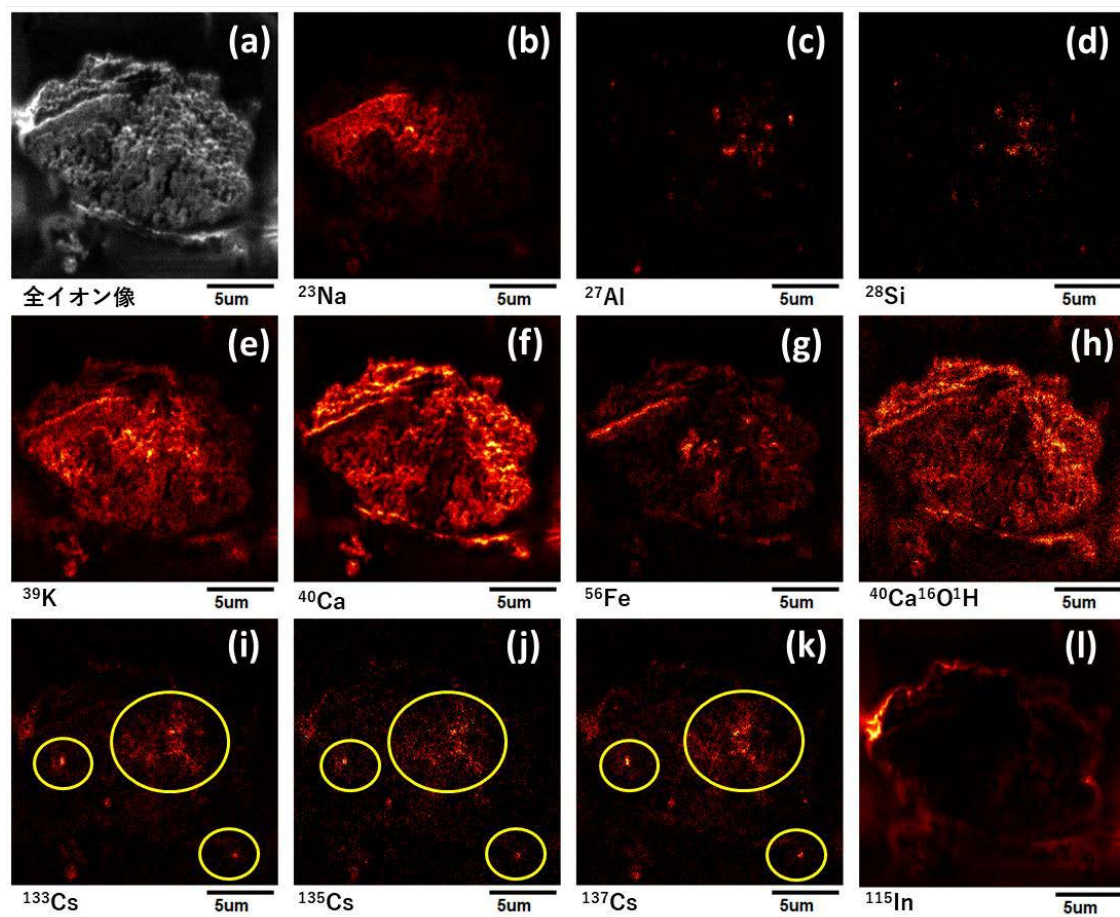


図 3.4-8 粒子 A の組成イメージング像

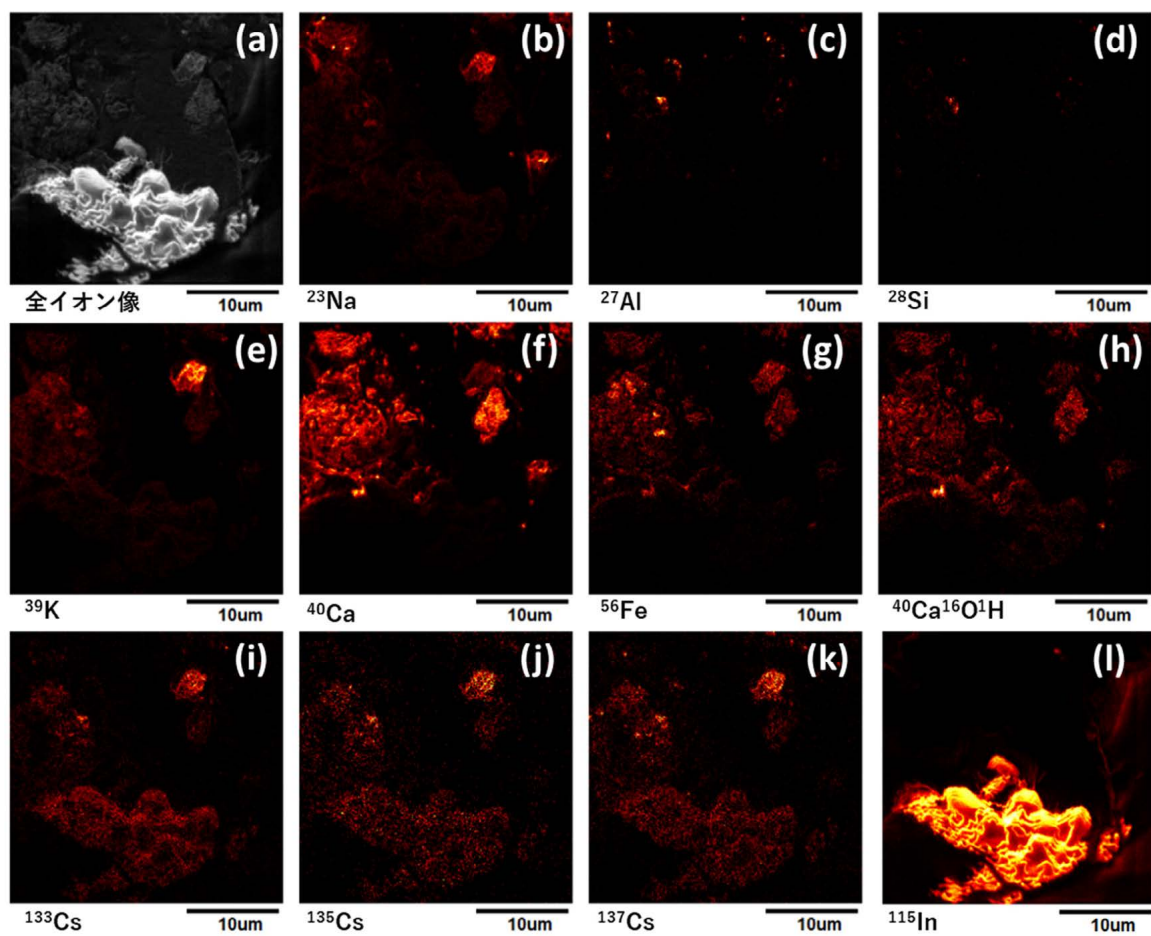


図 3.4-9 粒子 B の組成イメージング像

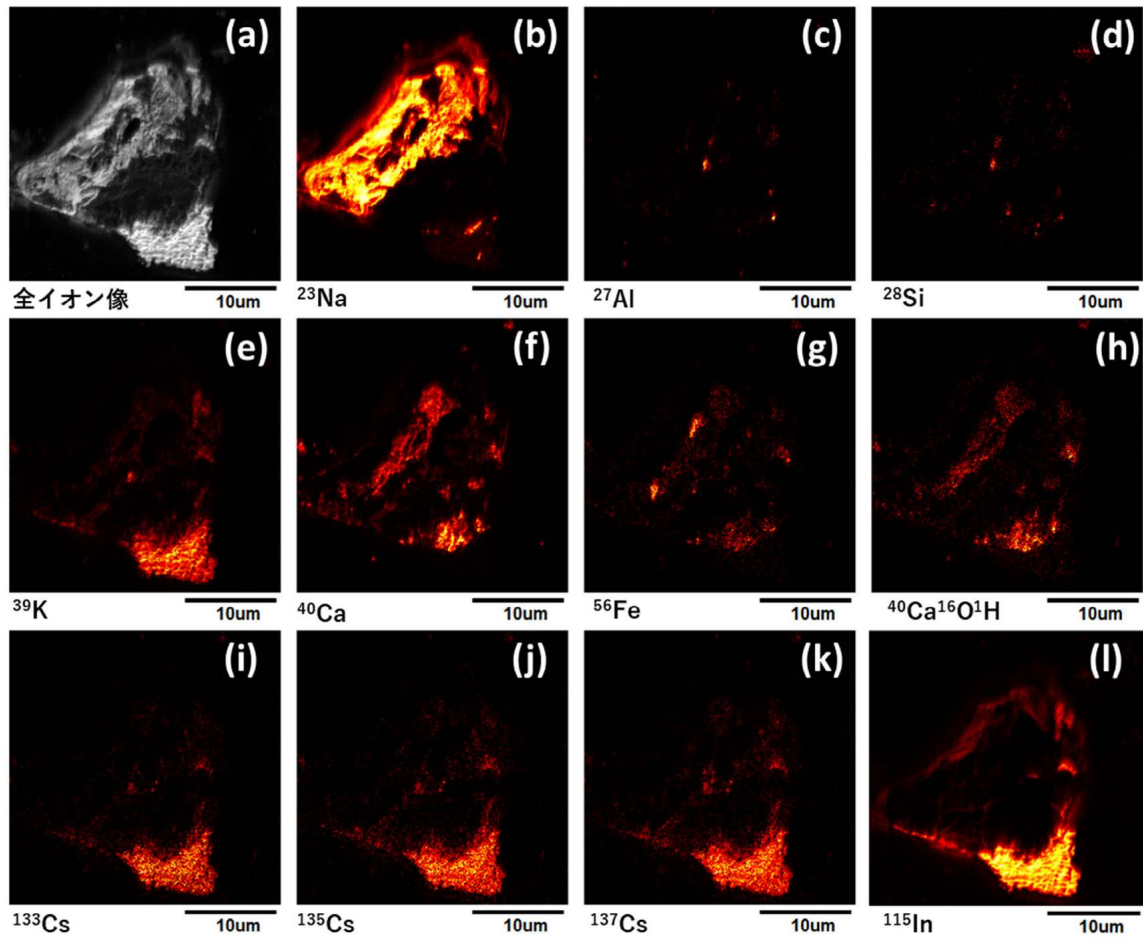


図 3.4-10 粒子 C の組成イメージング像

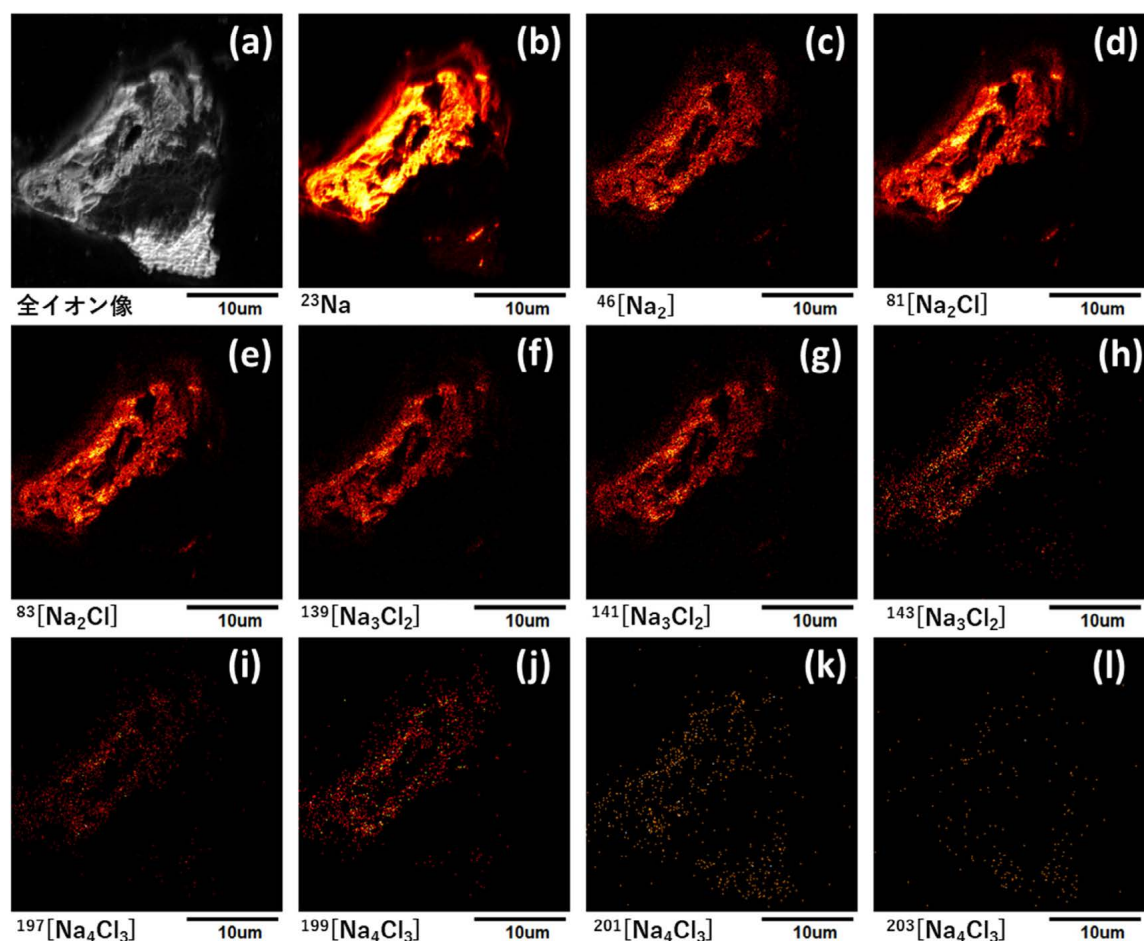


図 3.4-11 粒子 C の Na 分子及び NaCl 分子のイメージング像

表 3.4-3～表 3.4-5 は、図 3.4-7 の粒子 A～C から検出された Cs の測定同位体比を、1F の各号機内に残存する Cs 同位体の理論値から算出した同位体比^[5]と比較したものである。なお、ここでの理論値は、原発事故発生直後から 13 年経過したという条件で Cs 同位体の半減期から算出したものである。表 3.4-3～表 3.4-5 より、 $^{133}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 及び $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ の値は、おおよそ理論値に近い値が得られていることが確認できた。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ の値が理論値と比較して高い値であることは、 $m/z = 134$ のマススペクトルに ^{134}Cs 以外の妨害元素（あるいは ^{133}Cs の水素付加分子）の信号が存在することにより、値が高く算出されたのだと考えられる。この問題については、今後レーザー共鳴イオン化を確立させることで改善されることが考えられる。なお、標準偏差の値を確認すると、各粒子全ての Cs 同位体において、分析値のバラつきは小さく抑えられている結果が得られたことから、SIMS 単体でも十分な同位体比精度が得られていることが確認できた。また、表 3.4-4 の Cs 同位体比については、 $^{133}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ の値が理論値と比較して高く算出されていることが確認できる。これは、分析面に存在する粒子に $m/z = 133$ の同重体元素が含まれていたため、分析面全体から取得した同位体比に影響を与えたと考えられる。ここで、当該同位体マイクロイメージング装置では、取得した組成イメージング像から任意の選択エリア内のマススペクトルを抽出することで、同重体干渉が懸念される粒子と、そうでない粒子とを分別することが可能である。

図 3. 4-12 に示すように、粒子 B の分析面から ^{133}Cs が検出されているエリアを 3 つ選択し (Select Area A~C)、各エリアのみから検出された信号を用いて Cs の同位体比を算出した値を表 3. 4-6 に示す。表 3. 4-6 より、Select Area A より算出された $^{133}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ の値が、Select Area B 及び Select Area C の $^{133}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ の値と比較して有意に高い値で算出されたことから、同重体干渉が生じている粒子は Select Area A の範囲に分布している粒子であると判別することに成功した。なお、図 3. 4-9 の (1) より、 ^{133}Cs との同重体元素は $^{115}\text{In}^{16}\text{O}^1\text{H}$ である可能性が考えられる。

表 3. 4-3 粒子 A の Cs 同位体比

	※1 Isotope ratio ($^{137}\text{Cs} = 1$)	※1 SD (σ)	※2 Unit 1	※2 Unit 2	※2 Unit 3
^{133}Cs	1.2098	0.0094589	1.34	1.30	1.30
^{134}Cs	0.04714	0.002688	0.00108	0.00125	0.00120
^{135}Cs	0.44881	0.0040059	0.526	0.453	0.466
^{137}Cs	1	-	1.00	1.00	1.00

※1 5回繰り返し測定により取得した各核種のカウント数より算出

※2 Cs同位体の半減期もとに、事故発生時から13年経過後として算出 (「JAEA-Data/Code 2012-018」参照)^[5]

表 3. 4-4 粒子 B の Cs 同位体比

	※1 Isotope ratio ($^{137}\text{Cs} = 1$)	※1 SD (σ)	※2 Unit 1	※2 Unit 2	※2 Unit 3
^{133}Cs	1.5661	0.026620	1.34	1.30	1.30
^{134}Cs	0.02631	0.0008666	0.00108	0.00125	0.00120
^{135}Cs	0.46700	0.0032920	0.526	0.453	0.466
^{137}Cs	1	-	1.00	1.00	1.00

※1 5回繰り返し測定により取得した各核種のカウント数より算出

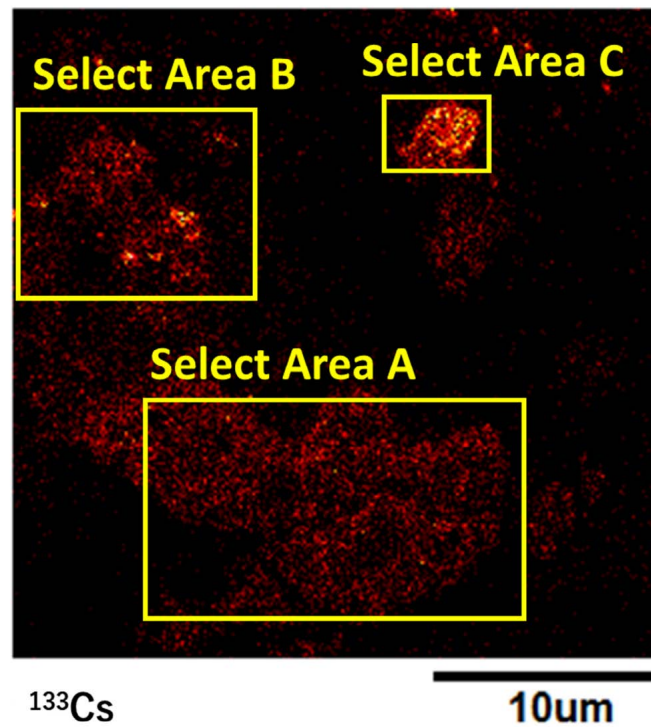
※2 Cs同位体の半減期もとに、事故発生時から13年経過後として算出 (「JAEA-Data/Code 2012-018」参照)^[5]

表 3. 4-5 粒子 C の Cs 同位体比

	※1 Isotope ratio ($^{137}\text{Cs} = 1$)	※1 SD (σ)	※2 Unit 1	※2 Unit 2	※2 Unit 3
^{133}Cs	1.3523	0.0061905	1.34	1.30	1.30
^{134}Cs	0.02756	0.001216	0.00108	0.00125	0.00120
^{135}Cs	0.47463	0.0027261	0.526	0.453	0.466
^{137}Cs	1	-	1.00	1.00	1.00

※1 5回繰り返し測定により取得した各核種のカウント数より算出

※2 Cs同位体の半減期もとに、事故発生時から13年経過後として算出 (「JAEA-Data/Code 2012-018」参照)^[5]



(^{133}Cs のイメージング像を使用)

図 3. 4-12 粒子 B の分析面内におけるマススペクトル抽出のエリア選択

表 3. 4-6 粒子 B の各エリアにおける Cs の同位体比

	Isotope ratio ($^{137}\text{Cs} = 1$) Select Area A	Isotope ratio ($^{137}\text{Cs} = 1$) Select Area B	Isotope ratio ($^{137}\text{Cs} = 1$) Select Area C	※ Unit 1	※ Unit 2	※ Unit 3
^{133}Cs	2.073	1.218	1.354	1.34	1.30	1.30
^{134}Cs	0.0052	0.0667	0.011	0.00108	0.00125	0.00120
^{135}Cs	0.4700	0.4655	0.5130	0.526	0.453	0.466
^{137}Cs	1	1	1	1.00	1.00	1.00

※ Cs同位体の半減期もとに、事故発生時から13年経過後として算出 (「JAEA-Data/Code 2012-018」参照)^[5]

最後に、本養生シート試料の Cs 同位体に対象として、Ti:Sa レーザーを用いた共鳴イオン化の実証を試みた。共鳴イオン化用のイオン化スキームは、NIST Atomic Spectra Database^[6]より、図 3. 4-13 に示す 2 色イオン化スキームを選択した。本実証実験の手順としては、まずは分析試料内に用意した安定同位体の試薬 Cs のみが固定された In 箔の箇所において、試薬 Cs の共鳴イオン化の確認を行い、その後、分析試料内の養生シート試料のみが固定された In 箔の箇所において、実試料の Cs に対する共鳴イオン化を試みた。

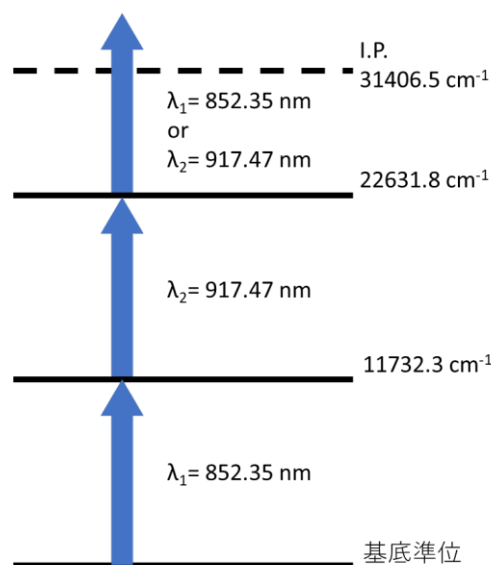


図 3. 4-13 Cs の 2 色イオン化スキーム

図 3. 4-14 は、分析試料内に用意した安定同位体の試薬 Cs に対して共鳴イオン化を行った際のマスペクトルである。SIMS の ^{133}Cs の信号の隣に ^{133}Cs の共鳴イオン化信号を確認することに成功した。また、図 3. 4-15 は共鳴イオン化を行った分析面のイメージング像である。図 3. 4-15 の (b) と (c) の分布が一致していることから、検出された信号は間違いなく ^{133}Cs の信号であることが確認できる。また、図 3. 4-15 の (b) で Cs の分布が見られない箇所からも図 3. 4-15 の (c) においては Cs の分布が確認できた。これは、共鳴イオン化により試料の帯電現象（チャージアップ）の影響が抑制された結果であると考えられる。

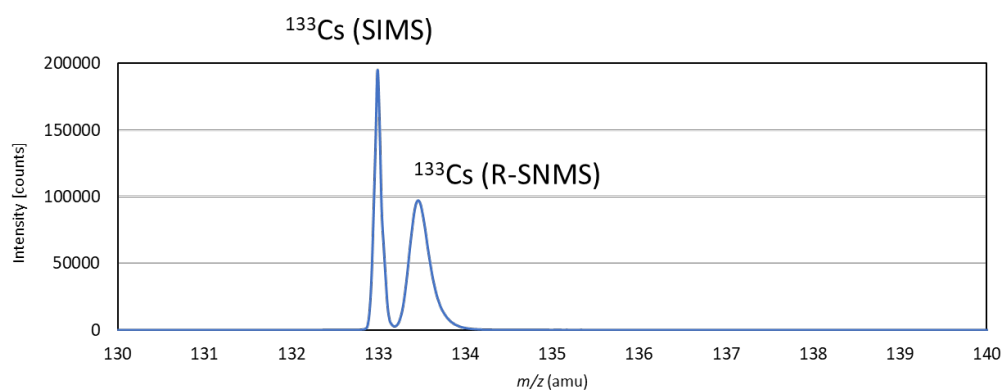


図 3. 4-14 Cs（試薬）の共鳴イオン化マスペクトル

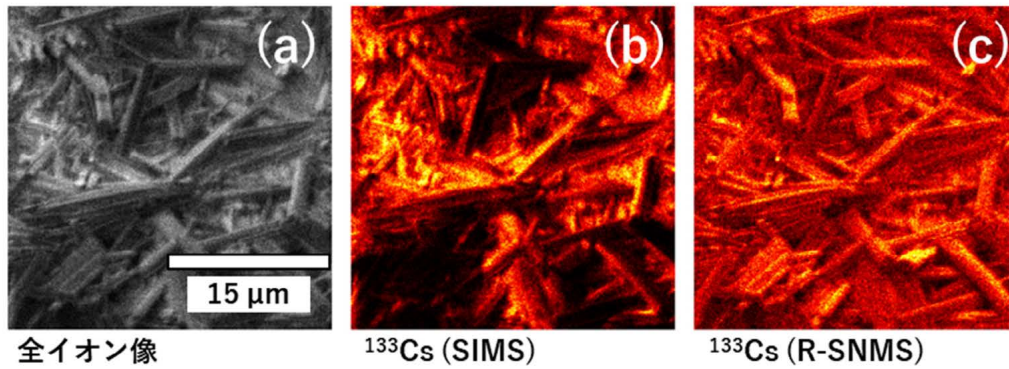


図 3.4-15 Cs (試薬) の共鳴イオン化イメージング像

図 3.4-16 は、分析試料内に用意した養生シート試料の Cs に対して共鳴イオン化を行った際のマススペクトルである。試薬試料と比較して信号強度は低めだが、SIMS の ^{133}Cs 、 ^{135}Cs 、 ^{137}Cs の信号の隣に ^{133}Cs 、 ^{135}Cs 、 ^{137}Cs の共鳴イオン化信号を確認することに成功した。また、図 3.4-17 は共鳴イオン化を行った分析面のイメージング像である。SIMS の Cs 同位体の分布 (図 3.4-17 の (b)、(e)、(g)) に対して、共鳴イオン化の Cs 同位体の分布 (図 3.4-17 の (c)、(f)、(h)) は、おおよそ一致していることが確認できた。今後、共鳴イオン化用に適した試料調製方法の確立や分析条件の最適化を行うことで、十分な共鳴イオン化の信号強度を得ることができると考えられる。

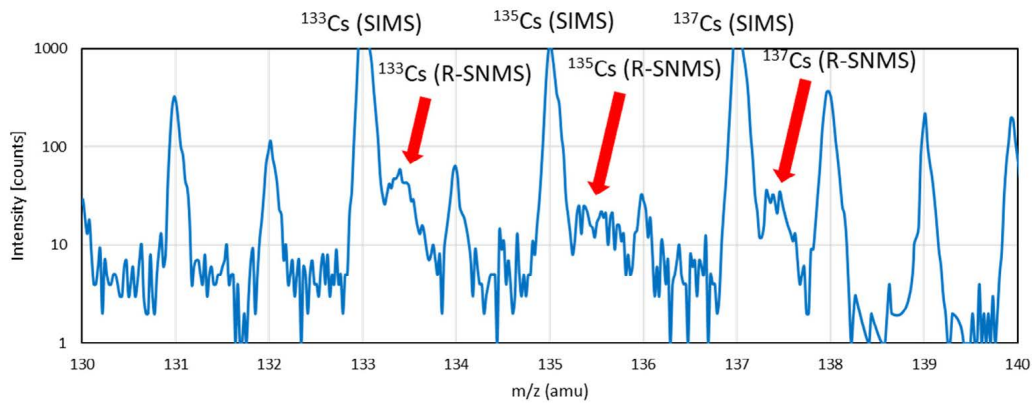


図 3.4-16 Cs (養生シート試料) の共鳴イオン化マススペクトル

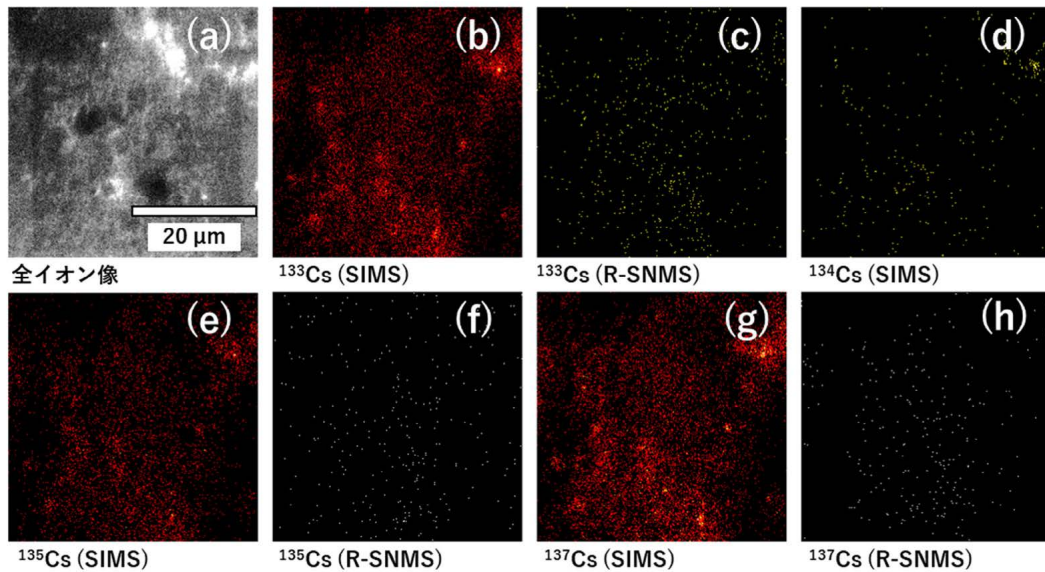


図 3.4-17 Cs（養生シート試料）の共鳴イオン化イメージング像

③SEM 兼同位体分析用試料マウントでの 1F 汚染サンプル分析

令和 3 年度では、SEM 分析⇔同位体分析のフローにおいて、同一の試料に対する分析を実施するための SEM 兼同位体マイクロイメージング装置用試料マウントの設計・作製を行った。図 3.4-18 は製作した供用試料マウントである。また、JAEA 大洗研究所の FMF の SEM は核燃料物質を閉じ込めるセルと連結しており、SEM への試料導入はセル内でマニプレータの遠隔操作により実施することとなる。そのため、令和 3 年度では、セル内に当該試料マウントを搬入し、マニプレータによる遠隔操作により問題なく取り扱えることの確認も行った。

令和 5 年度は、実際に供用試料マウントを利用して 1F 汚染サンプルを同位体マイクロイメージング装置と SEM で分析し、測定データの比較・評価を行った。

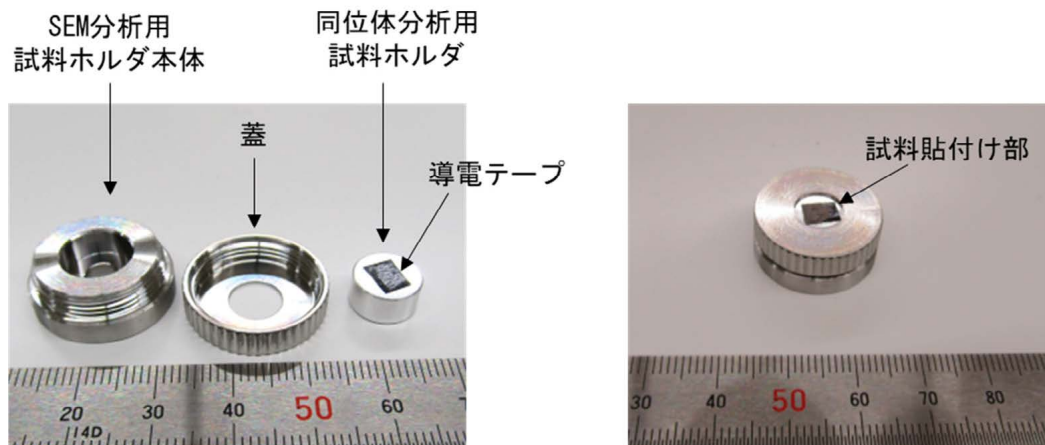
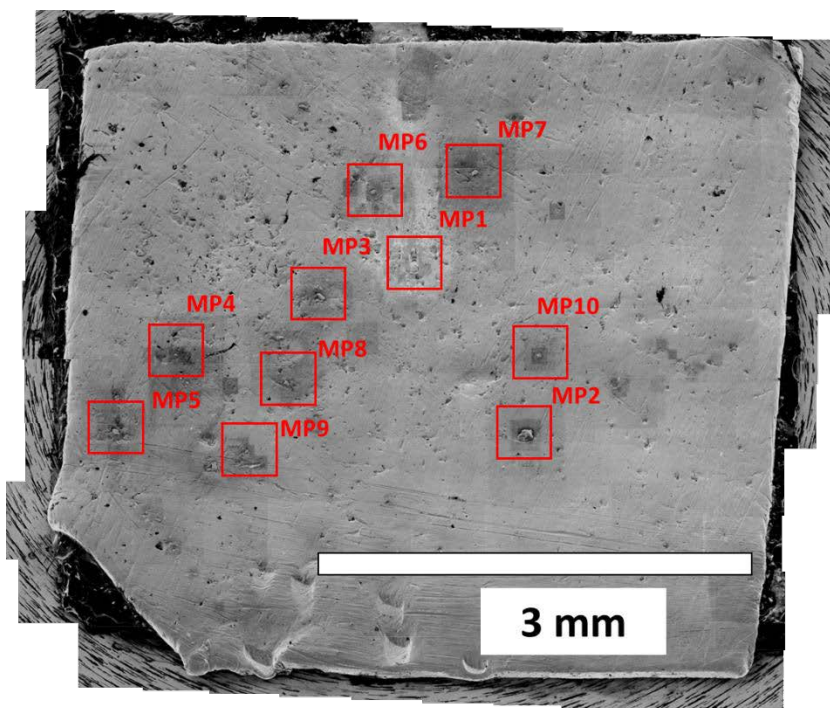


図 3.4-18 SEM 兼同位体分析用試料マウント

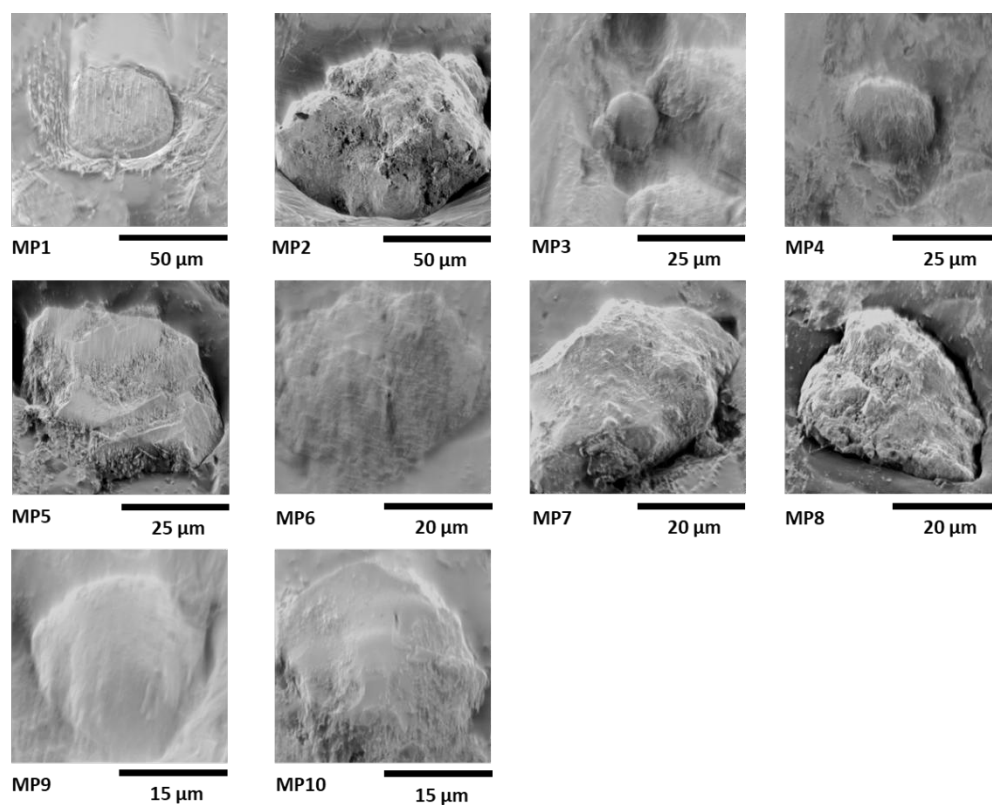
まずは、同位体マイクロイメージング装置で試料の分析を実施した。試料は前項でも用いた 2 号機格納容器内部調査（X-6 ペネ貫通孔）の際に使用した堆積物除去装置の付着物試料であり、図 3.4-19 に示す二次電子像より、In 箔上に 10 個の粒子が分布していること

が確認された。また、図 3.4-19 の赤枠で囲った箇所に各粒子が分布しており、各粒子を拡大観察した二次電子像が図 3.4-20 である。



(各粒子に MP1～MP10 の採番)

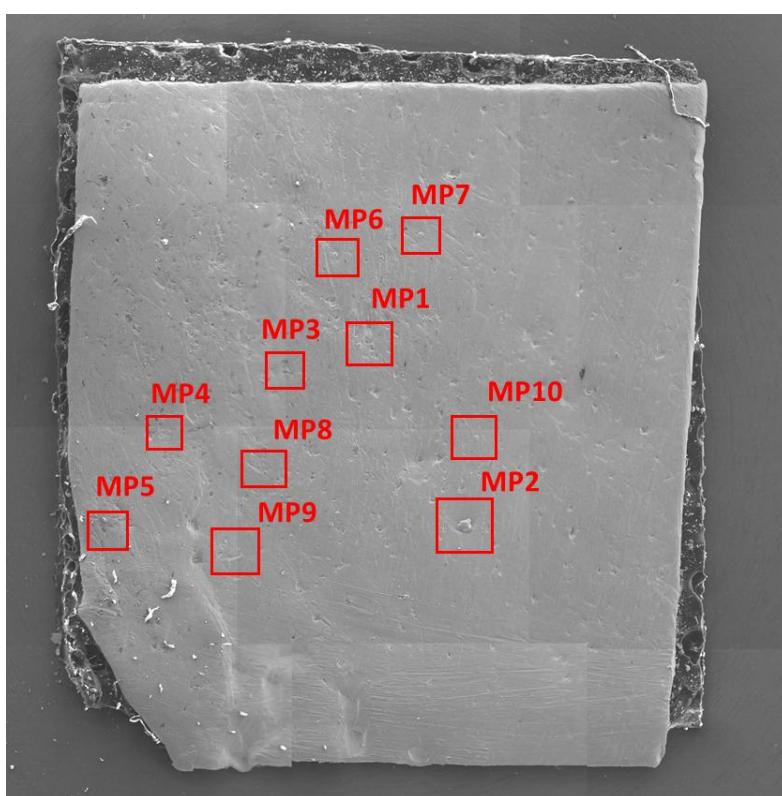
図 3.4-19 分析試料全体の二次電子像（同位体マイクロイメージング装置）



(各粒子に MP1～MP10 の採番)

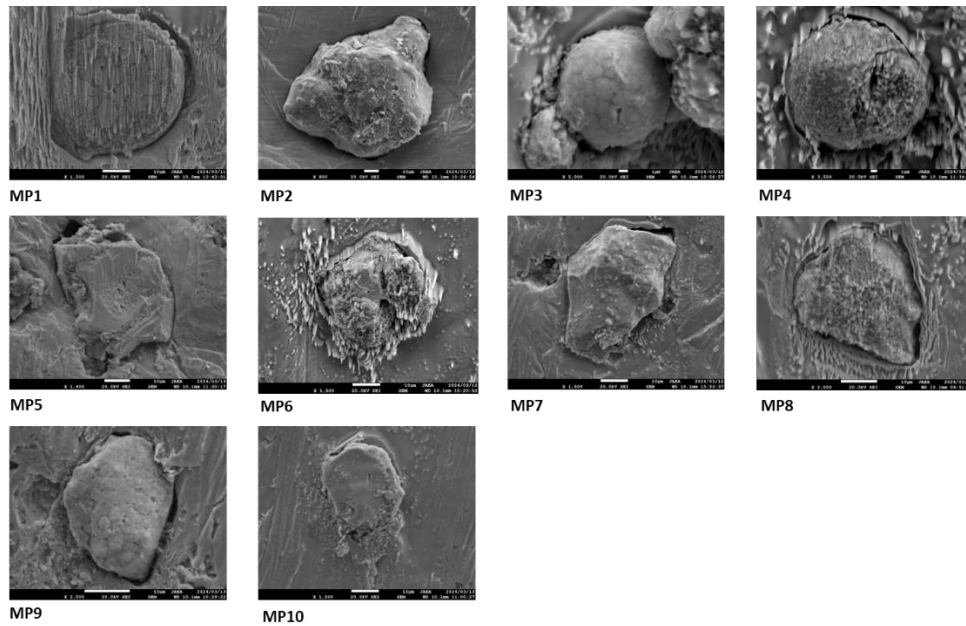
図 3.4-20 各粒子の二次電子像（同位体マイクロイメージング装置）

次に、SEM を用いて同一試料の分析を実施した。なお、FMF で使用している SEM は、日本電子株式会社製の FE-SEM（型番：JSM-7001F）であり、オックスフォードインスツルメンツ株式会社製の波長分散型検出器（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer：WDX）（型番：Wave）が搭載されている。SEM による試料全体の二次電子像を図 3.4-21 に、同位体マイクロイメージング装置での分析で確認した、各粒子（MP1～MP10）の二次電子像を図 3.4-22 に示す。図 3.4-19 及び図 3.4-20 の二次電子像と図 3.4-21 及び図 3.4-22 の二次電子像の比較により、各粒子の位置座標に変化はなく、同位体マイクロイメージング装置と同視野の二次電子像が SEM でも取得できることが確認できた。よって、供用試料マウントを利用することで、同位体マイクロイメージング装置と SEM との装置間で問題なく同一試料を分析することが可能であると判断できる。



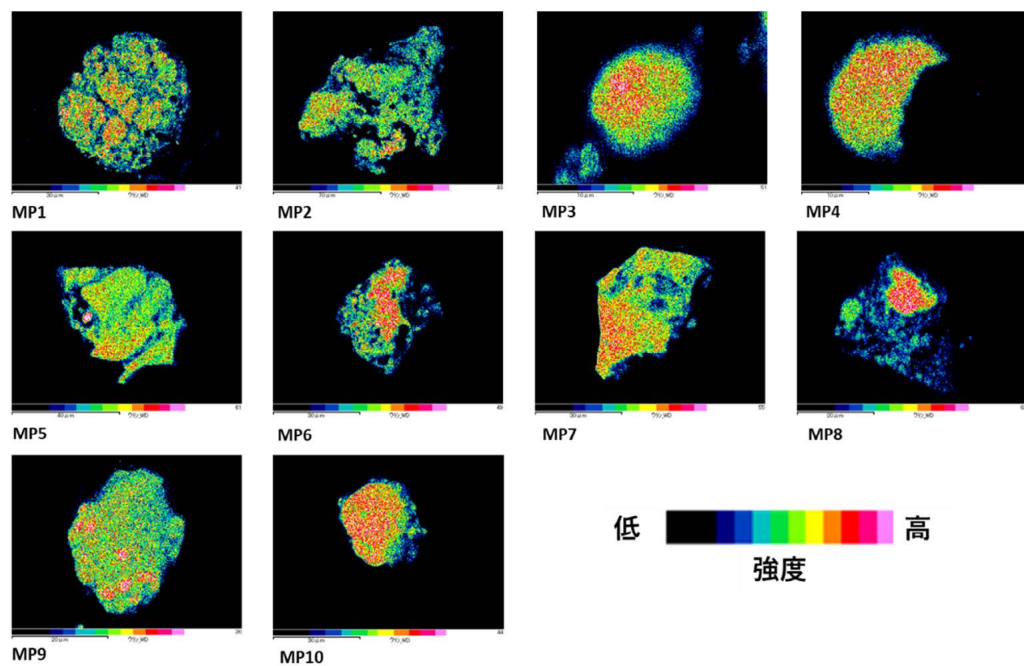
（各粒子に MP1～MP10 の採番）

図 3.4-21 分析試料全体の二次電子像（SEM）



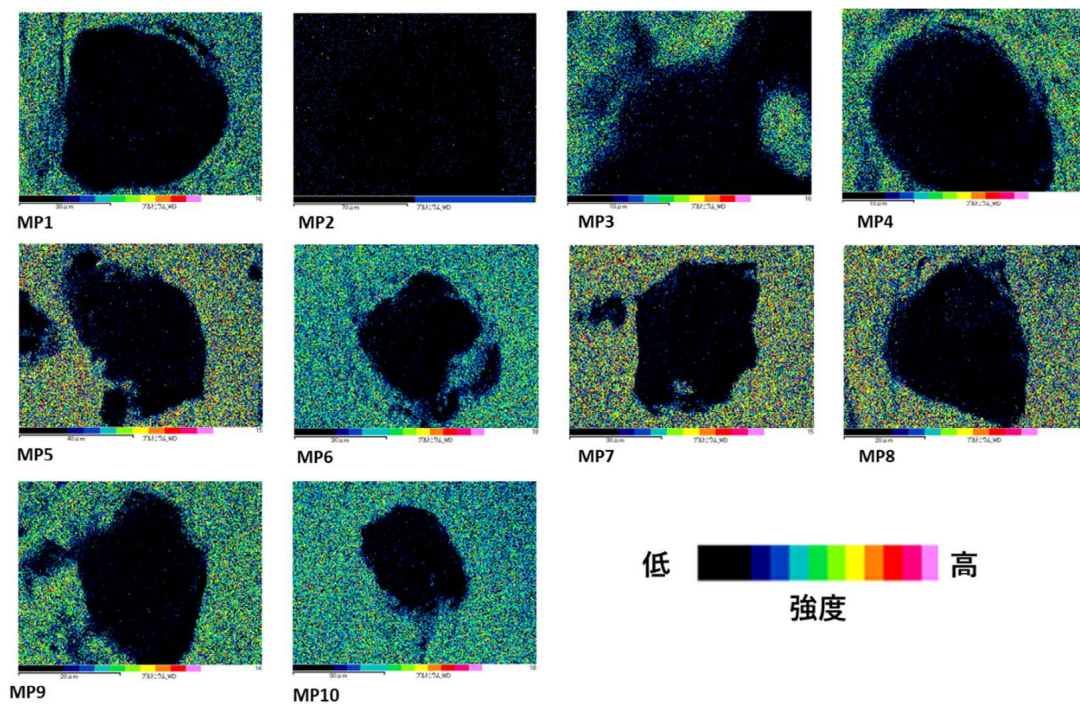
(各粒子に MP1～MP10 の採番)
図 3.4-22 各粒子の二次電子像 (SEM)

最後に、試料中に分布する各粒子に対して U 及び Pu の存在を確認するため、SEM に搭載された WDX による元素分析を実施した。なお、各元素の検出にあたり、U の特性 X 線は $M\alpha$ 線 (波長: $3.9066\text{\AA}$)、Pu の特性は $M\beta$ 線 (波長: $3.5046\text{\AA}$) を使用して分析を行った。図 3.4-23 は、各粒子から検出された U のイメージング像である。全ての粒子から U が明瞭に検出されることが確認できた。図 3.4-24 は、各粒子から検出された Pu のイメージング像であるが、全ての粒子において信号は粒子からではなく、粒子を固定している In 箔の箇所全面から検出された。これは、Pu の検出に使用した特性 X 線の波長が In から放出される特性 X 線の波長と干渉しているために生じた現象であると考えられる。そこで、分析視野に粒子が存在しない In 箔のみの分析面において、U の特性 X 線 ($M\alpha$ 線、波長: $3.9066\text{\AA}$)、Pu の特性 X 線 ($M\beta$ 線: $3.5046\text{\AA}$)、In の特性 X 線 ($M\beta$ 線: $3.555\text{\AA}$) を使用してイメージング像の取得を行った。図 3.4-25 に取得したイメージング像を示す。図 3.4-25 より、分析面全面から Pu の信号が In の信号と同程度に強く検出されていることが確認できた。このことから、今回分析に使用した WDX では、In と Pu の特性 X 線の波長を分離する分解能を有しておらず、In 箔で固定した粒子から Pu を検出することは困難であることが確認された。



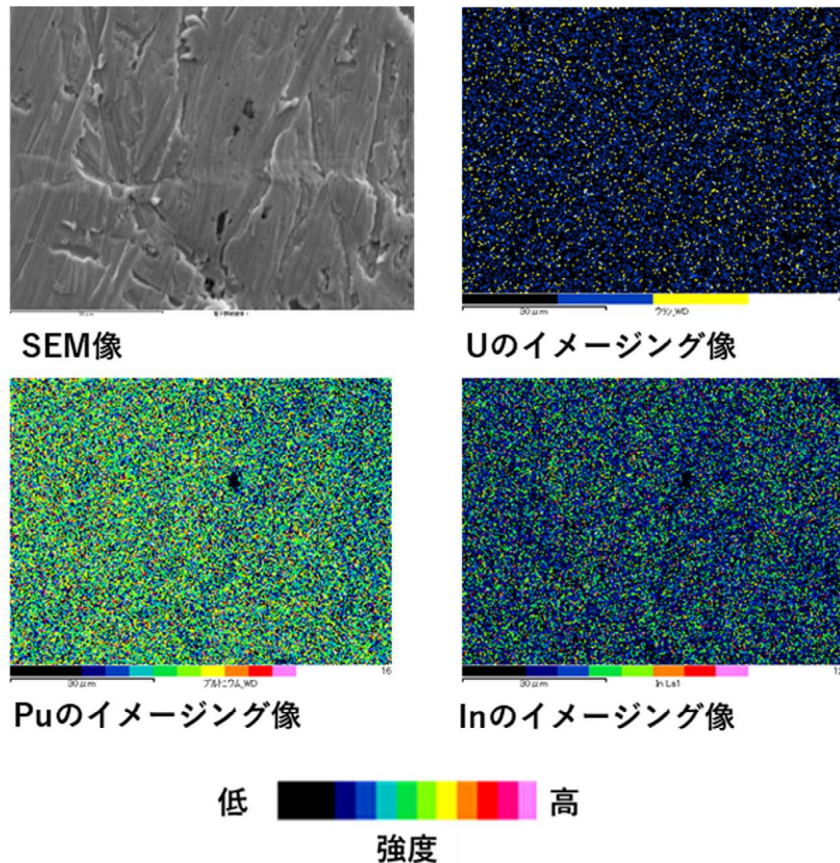
(U : $3.9066 \text{ \AA}$ ($M\alpha$))

図 3.4-23 各粒子から検出された U のイメージング像 (SEM/EDS)



(Pu : $3.5046 \text{ \AA}$ ($M\beta$))

図 3.4-24 各粒子から検出された Pu のイメージング像 (SEM/EDS)



(U : $3.9066 \text{ \AA}$ ($M\alpha$))、Pu : $3.5046 \text{ \AA}$ ($M\beta$)、In : $3.555 \text{ \AA}$ ($M\beta$))

図 3.4-25 In 箔面における U、Pu、In のイメージング像 (SEM/EDX)

3.4.3 まとめ

令和 5 年度は、同位体マイクロイメージング装置による 1F 汚染サンプルの分析を実施し、U 含有粒子内に存在する中性子吸収材制御棒成分と考えられる ^{10}B の直接的な分布（他成分との帯同性）や核変換反応により生じた可能性がある ^7Li の存在、個別粒子における ^{235}U の濃縮度 ($^{235}\text{U}/(^{235}\text{U}+^{238}\text{U})$) などの情報について、世界で初めて取得することに成功した。これらの情報及び分析技術は、将来の少量燃料デブリ分析における再臨界評価の方法を確立していくうえで、極めて有益な知見になると考えられる。また、核分裂生成物と考えられる Cs 同位体の検出及びその同位体比の算出にも成功した。加えて、この Cs 同位体に対して現時点においては最適化が十分ではないが、レーザー共鳴イオン化の実証にも成功した。今後、レーザー共鳴イオン化の最適化を実施し、より高精度な同位体比分析が実現する予定である。

参考文献

- [1] 東京電力ホールディングス株式会社, 「1～3 号機原子炉格納容器内部調査関連サンプル等の分析結果」(2018 年 8 月 10 日),
<https://warp.da.ndl.go.jp/collections/content/info:ndljp/pid/12315900/www.nsr.go.jp/data/000242115.pdf> (参照: 令和 6 年 4 月 17 日) .
- [2] 東京電力ホールディングス株式会社, 「福島第一原子力発電所で採取した試料の構外での分析について」(2017 年 11 月 17 日), https://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2017/images2/handouts_171117_01-j.pdf (参照: 令和 6 年 4 月 17 日) .
- [3] 東京電力株式会社, 「2 号機原子炉建屋オペレーティングフロアフェンス撤去およびコアサンプル採取について」(結果報告)(2014 年 3 月 27 日),
https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/20140327_02/140327_02_020.pdf
 (参照: 令和 6 年 4 月 17 日) .
- [4] NIST, Atomic Weights and Isotopic Compositions with Relative Atomic Masses,
<https://www.nist.gov/pml/atomic-weights-and-isotopic-compositions-relative-atomic-masses> (参照: 令和 6 年 4 月 17 日) .
- [5] 西原 健司 他, 福島第一原子力発電所の燃料組成評価, JAEA-Data/Code 2012-018, 2012, 190p. <https://doi.org/10.11484/jaea-data-code-2012-018>
- [6] NIST, Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
 (参照: 令和 6 年 4 月 17 日) .

3.5 イオン化スキームの開発（連携先：JAEA）【令和3年度～令和5年度】

1Fの廃炉作業において、炉内の燃料デブリ取り出しは重要な工程の一つである。令和4年度以降に少量燃料デブリの試験的取り出しが計画されており、燃料デブリの再臨界評価において、特にウラン (U)・プルトニウム (Pu)・ネオジム (Nd)・ガドリニウム (Gd)・ホウ素 (B) 等の組成に関する情報が必要不可欠である。

レーザー共鳴イオン化は、特定元素を同重体干渉なくイオン化する有効な手法であるが、燃料デブリの組成分析に活用するにあたり、元素毎に最適な共鳴イオン化スキームを確立する必要がある。本研究にあたっては、NdやGd等の分光データの取得方法を検討するため、光ガルバノ分光法とイオンの直接計測法の2通りの手法により共鳴イオン化信号を観測する体系を構築し、予備試験を実施した。その結果、後者の方法でより信頼性の高い分光データが得られることを確認したため、これによりNdとGd原子について、網羅的かつ系統的なスキーム探査を実施し、分析に適したイオン化スキームの開発を行った。

3.5.1 令和4年度までの実施内容及び成果の概要【令和3年度～令和4年度】

令和3年度は、まず燃料デブリの組成分析に必要な主要元素の共鳴イオン化スキームを開発するため、波長可変のパルスレーザー光源としてNd:YAGレーザー励起色素レーザー光源を整備した。B原子の共鳴励起波長250 nm近辺の波長可変光を生成するため、色素にクマリン307を使用し、出力140 mJ/pulseの波長355 nm励起光に対して、出力約24 mJ/pulse（変換効率約17%）の波長500 nm色素レーザー光及びその第二高調波として出力約5 mJ/pulseの波長250 nm紫外レーザー光を得た。回折格子の角度を調整し、色素レーザー波長490～510 nm（第2高調波で245～255 nm）の範囲で波長のチューニングが行えることを確認した。次に、JST先端計測分析技術・機器開発プログラムで開発した光学系を参考にして、燃料デブリの組成分析における主要4元素U・Nd・Gd・Bについてホロカソードランプを用いた2色2光子共鳴イオン化による光ガルバノ分光計測システムを構築した。

令和4年度は、Nd及びGdの2波長2段階共鳴イオン化スキームを検討するため、ホロカソードランプを用いた光ガルバノ分光及びチャンネルトロンを用いたイオンの直接計測に着目し、各々の手法について共鳴イオン化信号を観測する体系を構築した。光ガルバノ分光では、Nd、Gd、Ne原子の共鳴励起に伴う2段階光ガルバノ（Two-step OptoGalvanic: TOG）信号を観測した。クマリン307色素を用いて波長490～510 nmのレーザー光を生成し、波長492.590 nm (Nd)、495.386 nm (Gd)、495.842 nm (Ne) の各遷移について有意なTOG信号が観測された。次に、スチルベン3色素を用いて波長419～434 nmのレーザー光を生成し、波長430.755 nm (Gd) 及び430.746 nm (Ne) の各遷移に着目して同様な測定を行った。波長430.755 nmの遷移についてもGdのTOG信号と思われるオシロスコープ波形の有意な差を観測したが、短波長のレーザー照射による光電効果バックグラウンドの増加が確認された。共鳴イオン化による光イオン化光ガルバノ（PhotoIonization OptoGalvanic: PIOG）信号の観測においてもバックグラウンド源になると予想されるため、共鳴イオン化信号の観測方法としてイオンの直接計測についても検討することとした。共鳴イオン化分光では原子蒸発源やイオン検出器を備えた真空チャンバーを整備し、これを用いてNdの2波長2段階イオン化スキーム開発のための分光実験を行った。基底状態のNd原子が共鳴吸収する20個以上の第一励起状態から、最大1000 cm⁻¹（20 nm）の広い範囲にわたって電離スペクトルを測定し、電離効率の高い電離遷移を探索した。電離スペクトルの測定で選出された幾つかの強い遷移については、イオン信号の飽和を観測し、最も効率の高い遷移を決定した。その結果、電離効率が高いことはもとより、多光子イオン化に

よる非共鳴イオン化信号が少なく、Ti:Sa レーザーの発振波長域に適合する 2 波長 2 段階イオン化スキームとして、1 段目波長が 449.477 nm (air) (第一励起準位: 22241.91 cm^{-1})、電離波長が 428.633 nm (air) のスキームが最も有望であることを見出した。

3.5.2 ネオジム原子の共鳴イオン化分光【令和 5 年度】

(1) 研究の背景と目的

ネオジム (Nd) はランタノイド元素の一種であり、天然には 5 つの安定同位体 (^{142}Nd 、 ^{143}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd) と 2 つの長寿命放射性同位体 (^{144}Nd と ^{150}Nd) が存在する。これらの同位体組成に関する情報は、基礎科学から原子力工学まで様々な分野で利用されている^{[1][2][3][4][5][6][7][8]}。天然試料中で、 ^{147}Sm の放射性崩壊で生成される ^{143}Nd (半減期 $1.06 \times 10^{11} \text{ y}$) の存在量は、海水の起源によって特徴的に変化するため、海洋循環のトレーサーとして利用される他^{[1][2]}、古環境の変動を調べるためにも利用されている^{[3][4][5]}。また、核物質の起源や履歴を特定する核鑑識分析でも、このような Nd 同位体組成の地理的差異を利用することが検討されている^{[6][7]}。さらに、原子力工学分野では、原子炉中の核燃料中の Nd (特に ^{148}Nd) 含有量が燃料の燃焼度とよく比例することから、燃焼度指標として日常的に利用されている^{[8][9][10]}。また、Nd 同位体 (特に ^{150}Nd) はこのような同位体分析の他、同位体分離の分野でもこの 30 年以上にわたり継続して関心を集めている^{[11][12][13][14][15]}。これは、 ^{150}Nd がニュートリノのない 2 重 β 崩壊の検出に適するためであり、レーザー同位体分離の検討が進められている^[16]。

我々は、1F の廃炉作業で得られた微粒子試料の起源、履歴、臨界性を調べるために、Nd 同位体組成から試料の燃焼度を評価することを目指している。しかし、廃炉に由来する試料は、異なる原子炉由来の物質が混在しており、個々の粒子を区別できない従来のバルク分析では、その起源や履歴に関する情報は失われてしまう。逆に、粒子燃焼から各粒子の起源を特定できれば、その情報は事故進展や臨界安全評価解析に大きな価値を持つ。そこで我々は、個々の粒子に含まれる様々な核種 (同位体) の分布を測定するため、イオンスパッタマイクロイメージング質量分析法^{[17][18]}を適用した。さらに、同重体干渉の対策として、共鳴イオン化分光法と組み合わせた R-SNMS^[19]の開発を行っている。本装置の同位体選択性は飛行時間型質量分析計のみで十分であるため、シーケンシャルな光学遷移の組み合わせである光イオン化スキームには、高いイオン化効率のみが求められる。

図 3.5-1 は、Nd の関連するエネルギー準位構造を示している^{[20][21][22]}。可視領域における Nd 原子の光学スペクトルは、4f 電子軌道のエネルギーが 6s、6p、5d 電子軌道のエネルギーに近接しているため、多くの遷移を持つ。基底状態の電子配置は $4f^4 6s^2 (^5I_4)$ であり、他の 4 つの基底準位は同じ配置で異なる J 値を持つ、 1128.056 cm^{-1} (J=5)、 2366.597 cm^{-1} (J=6)、 3681.696 cm^{-1} (J=7)、 5048.602 cm^{-1} (J=8)。それぞれの準位は、無視できない数の原子によって熱的に占有されている (準安定準位)。一方、Nd の一価イオンの基底準位は、イオン化ポテンシャル (IP、 44562 cm^{-1})^[23]に対応する 0 cm^{-1} ($f^4 s (^6I_{7/2})$) 準位、 513.33 cm^{-1} ($^6I_{9/2}$) 準位、 1470.105 cm^{-1} ($^6I_{11/2}$) 準位などからなる。各イオン準位より上にある自動イオン化準位では、対応するイオン状態のイオンを生成するイオン化チャンネルが開かれ、より複雑なイオン化スペクトルが得られる。

R-SNMS の光源としては、広い波長可変範囲と高い繰り返し周波数を特徴とする Ti:Sa レーザーが良く用いられる。Nd の場合、イオン化ポテンシャルがさほど高くないので、2 台の Ti:Sa レーザーからの第二高調波光を用いた 2 段階イオン化スキームが適用できる。

図 3.5-1 で、矢印は一般的な 2 段階イオン化スキームを示しており、波線矢印は自動イオン化を表している。基底状態の原子は、1 段目のレーザーによって $21700\text{--}23500\text{ cm}^{-1}$ の範囲の奇数準位（第一励起準位）に励起され、続いて 2 段目のレーザーによって IP より上の偶パリティの自動イオン化準位に励起される。第一励起準位の準位エネルギーと J 値は、従来の発光分光法でよく研究されており、文献やインターネット上で正確なデータがまとめられている^{[20][21][22]}。殆どの第一励起準位の電子配置は f^4sp や f^4dp と考えられるが、それらの配置間混合が大きいため、特定の電子配置が割り当てられた準位の数に限られている。基底準位と第一励起準位間の一部の遷移については振動子強度が報告されており、また、幾つかの第一励起準位については放射寿命も報告されている^{[24][25][26][27]}。

Nd 共鳴イオン化スキームは、これらの分光データと波長約 400 nm のレーザーを用いて 1980 年代に初めて研究された^{[11][28]}。その後、 22605 cm^{-1} (442 nm) や 23016 cm^{-1} (434.5 nm) を用いた 2 段階イオン化スキームや、 17786 cm^{-1} (562 nm)、 33726 cm^{-1} (627 nm)、 50474 cm^{-1} (597 nm) を用いた 3 段階イオン化スキームが報告されているが^{[14][15][29][30][31]}、これらのスキームが選ばれた根拠データの多くは提供されていない。このように、高効率のイオン化スキームを決定するために必要な Nd 分光データはまだ乏しく、特に、偶パリティの自動イオン化準位とイオン化断面積に関する知識は極めて限られている。

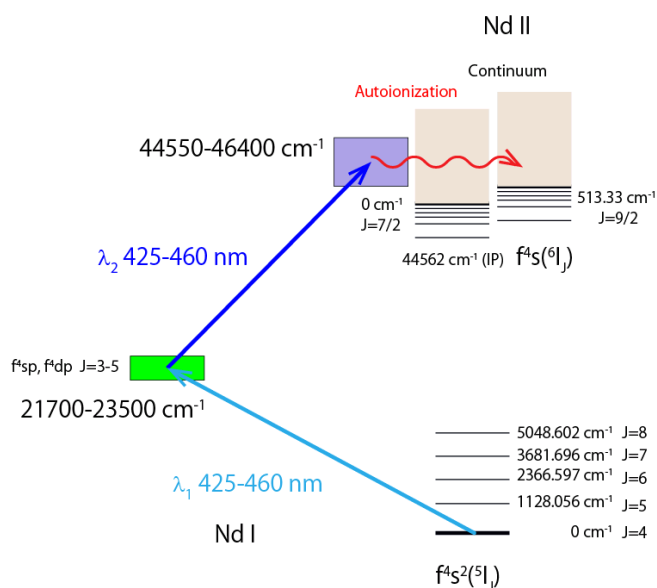


図 3.5-1 Nd のエネルギー準位図と 2 波長 2 段階電離スキーム

そこで本研究では、Nd 原子の共鳴イオン化分光試験を実施し、有望な 2 段階 Nd イオン化スキームを決定するために必要なスペクトルデータをより系統的・網羅的に測定し、解析を実施した。具体的には 20 個以上の 1 段目の遷移にレーザーを同調させ、2 段目のレーザーを走査することにより、イオン化スペクトルを繰り返し測定し、強いイオン化遷移を探索した。得られた強い遷移については、さらにレーザー強度を変化させてイオン量の変化を測定し、飽和の程度から遷移断面積を決定した。また、幾つかの有望なスキームのイオン化効率をスキーム断面積に基づいて評価した。

(2) 共鳴イオン化分光装置と測定手順

図 3.5-2 に使用した分光実験装置の模式図を示す。装置は 2 段階励起のための 2 台の波長可変レーザーシステムと、原子蒸気を発生させるクヌーセンセル（エイコーエンジニアリング株式会社製、MB-3000）やイオンを検出するためのチャンネルترون検出器（株式会社村田製作所製）を備えた真空チャンバー、信号処理系から構成される。2 台の Nd:YAG レーザー（Lotis TII 社製、LS-2137N/2、繰返周波数 10 Hz、パルス長 10 ns）の 3 倍高調波光（355 nm）で励起される 2 台の色素レーザー（LIOP 社製、LiopStar-VN）を用いて、2 つの異なる波長の光を発生させた。それぞれの色素には、中心波長 425 nm の Stilbene3（Exciton 社製、溶媒エタノール）と中心波長 450 nm の Coumarin 450（Coumarin2、Exciton 社製、溶媒エタノール）を用い、一部の準位の観測では Coumarin450 の代わりに中心波長 460nm の Coumarin460 の色素も使用した。

これらのレーザーの発振波長は PC で制御し、実際の波長は精密波長計（HighFinesse 社製、WS-7）を用いて逐次モニターしながら調整した。また、2 つのレーザーパルスの時間重なりはパイプナ光電管（浜松ホトニクス株式会社製、R1328U-05）とオシロスコープでモニターし、2 台の Nd:YAG レーザーを駆動する外部トリガー用の 8 チャンネル遅延パルス発生器（Stanford Research Systems 社製、DG645）を用いて調整した。また、色素レーザーのパルスエネルギーはパワーメーター（Ophir 社製、12A-P）でモニターし、Nd:YAG レーザーの出力を変化させることで調整した。

2 つの光は、D 型ミラー（Thorlabs 社製、PFD05-03-AG）を用いてほぼ同軸上に重ねたのち、焦点距離：10 m のレンズを用いてクヌーセンセルとイオン検出器間の中間軸上で集光するように真空容器に導入した。クヌーセンセルは、定電流電源（菊水電子工業株式会社製、PAD 55-35L、55V、35A）を用いてヒーターに通電し、るつぽに装填した金属 Nd チップ（株式会社レアメタリック製、Nd-02-74-0042、純度 99.9%）を約 1300 °C に加熱した。イオン信号は高電圧電源（Stanford Research Systems 社製、PS350/5000V-25W）を用いてチャンネルترونに -3 kV の高電圧を印加して検出した後、1 GHz 帯域の前置増幅器（ORTEC 社製、model 9306）で増幅し、4 チャンネルオシロスコープ（Tektronix 社製、TDL2014C、帯域 100 MHz）で観測した。また、同じ信号は 2 チャンネルゲーテッドフォトンカウンター（Stanford Research Systems 社製、SR400）にも導き、単位時間当たりのイベント回数に応じた電圧信号を、パワーメーターのモニター信号や波長計の波長データとともに、マルチファンクション USB デバイス（NI 社製、USB-6212）を介してコンピューターに記録した。

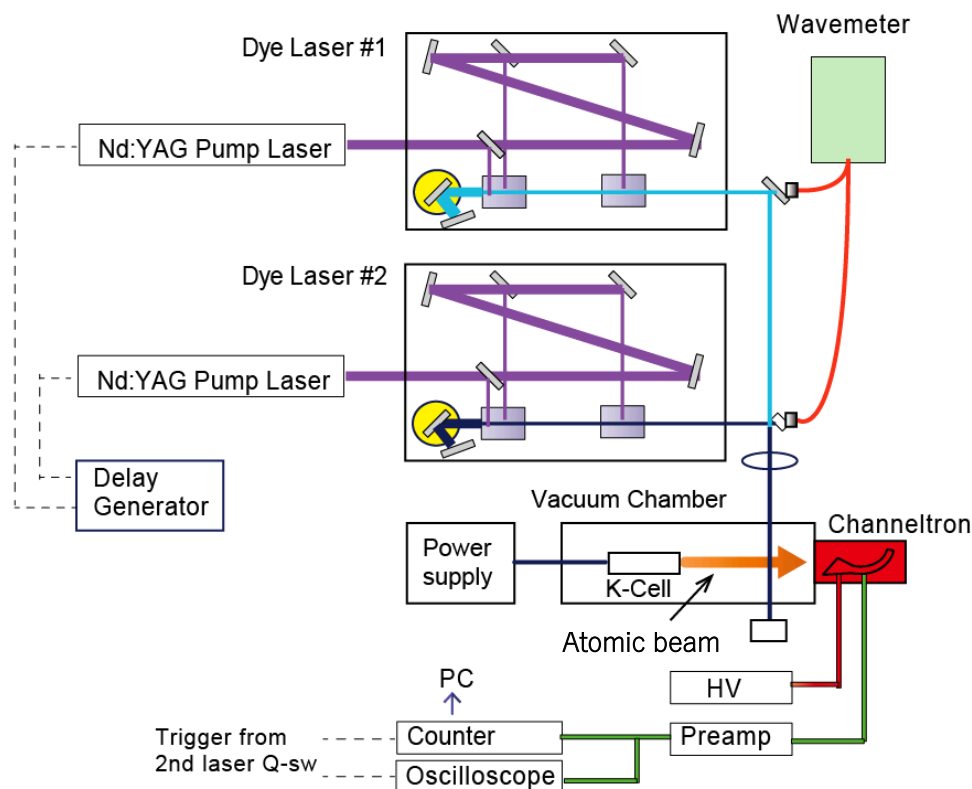


図 3.5-2 Nd 原子の共鳴イオン化分光装置の概要

(3) Nd の 2 色 2 段階スキームに適用可能な偶パリティ自動電離準位の識別

強い電離遷移を探すため、1 段階目のレーザーを基底状態から第一励起準位へ向かう励起波長に固定し、2 段階目のレーザーの波長をイオン化極限付近から短波長側にスキャンすることで、 1000 cm^{-1} 以上の範囲の電離スペクトルを測定した。表 3.5-1 に実験に使用した 25 個の第一励起準位の準位エネルギー、J 値、輻射寿命、基底状態からの励起波長、イオン化極限を超えるのに必要な波長、振動子強度を示す。

得られた電離スペクトルのうち、 23016.512 cm^{-1} の第一励起状態（記号 7B）を用いて測定した、イオン化極限から 1000 cm^{-1} 以上（波長 20 nm 程度）上方までの広い範囲のスペクトルの一例を図 3.5-3 に示す。この図で、 ${}^6\text{I}_{7/2}$ limit (IP) と ${}^6\text{I}_{9/2}$ limit の縦の破線は、それぞれイオン化極限 (44562 cm^{-1})^[23]とイオンの最低準安定準位 (513.3 cm^{-1}) のエネルギー位置を示している。

観測された電離スペクトル中の強いピークについては、その中心波長と 1 段階準位のエネルギー文献値から自動電離状態の準位エネルギーを求めた。中心波長の決定には、電離ピークの非対称性を考慮して、ファノの形状関数^[33]を用いてピークを最小二乗近似する方法を用いた。得られた準位エネルギーの誤差は、ピークの線幅や波長計の測定誤差から $\pm 0.8\text{ cm}^{-1}$ 程度と評価される。そこで、この範囲でエネルギーの一致する状態を同一の自動電離準位と見なし、その観測に用いた第一励起準位の J 値を比べることで、光学遷移の選択則から自動電離準位の J 値の候補を絞り込んだ。その結果を表 3.5-2 に示す。約 120 個の Nd 原子の自動電離準位が同定され、その J 値の候補が初めて明らかになった。図 3.5-3 の各ピークに付した番号は、表 3.5-2 の電離準位の番号を表している。この表のうち no. 1

の準位だけは 44562 cm^{-1} ^[23] のイオン化極限より 2 cm^{-1} ほど低いですが、これは束縛状態の原子がイオン検出器からのもれ電場によるトンネル効果でイオン化されたか、あるいは文献^[23]においてイオン化ポテンシャルに含まれる誤差が 5 cm^{-1} と見積もられていることから、実際にはイオン化極限の方が低く自動電離準位である可能性がある。

表 3.5-1 電離スペクトルの測定に用いた第一励起準位の一覧

Symbol ^a	Upper ^b (cm^{-1})	J ^b	τ ^c (ns)	λ_1 (air) ^d (nm)	λ_{IP} (air) (nm)	gf ^d
1C	21726.771	5	121	460.1328	437.92	
1B	21758.278	4		459.4665	438.52	
2B	21926.903	4	86.1	455.9330	441.79	
1A	21951.870	3		455.4144	442.28	
3B	22010.340	4	95.2	454.2046	443.43	
4B	22076.640	4	193	452.8405	444.73	
2C	22128.600	5	184	451.7772	445.76	
2A	22229.000	3		449.7366	447.77	
3C	22241.911	5	219	449.4756	448.03	
4C	22255.855	5	35.7	449.1939	448.31	
5C	22367.268	5	41.8	446.9564	450.56	
5B	22471.210	4	42.3	444.8890	452.68	
3A	22490.970	3	83.8	444.4981	453.08	
6C	22530.372	5	119	443.7207	453.89	
7C	22605.665	5	44.8	442.2428	455.45	
6B	22677.810	4	61.5	440.8359	456.95	
8C	22736.693	5	79.5	439.6942	458.18	
9C	22814.888	5		438.1872	459.83	
7B	23016.512	4	85	434.3486	464.13	0.16
10C	23049.760	5	87.5	433.7220	464.85	
4A	23217.930	3		430.5805	468.51	
11C	23433.840	5	70.9	426.6132	473.30	
8B	23438.440	4	42.1	426.5295	473.41	
5A	23487.080	3	93.8	425.6462	474.50	0.16
9B	23562.766	4		424.2789	476.21	

a : A、B、C は $J = 3$ 、 4 and 5 を意味する。

b : [20] [21] [22]

c : [26] [27]

d : [32]

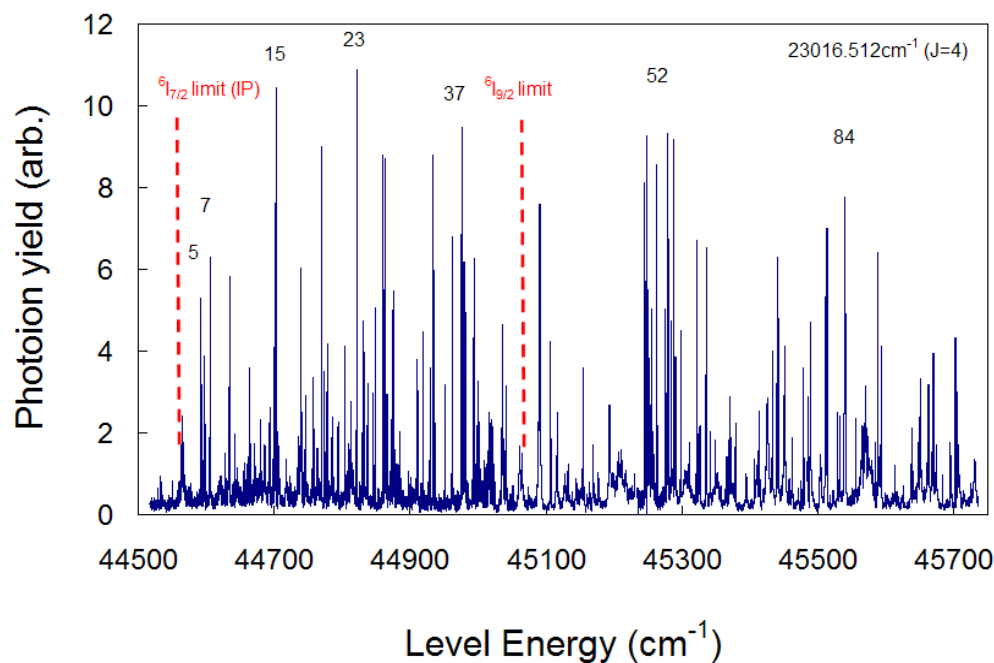


図 3.5-3 1000 cm⁻¹ 以上の広範囲の電離スペクトルの例

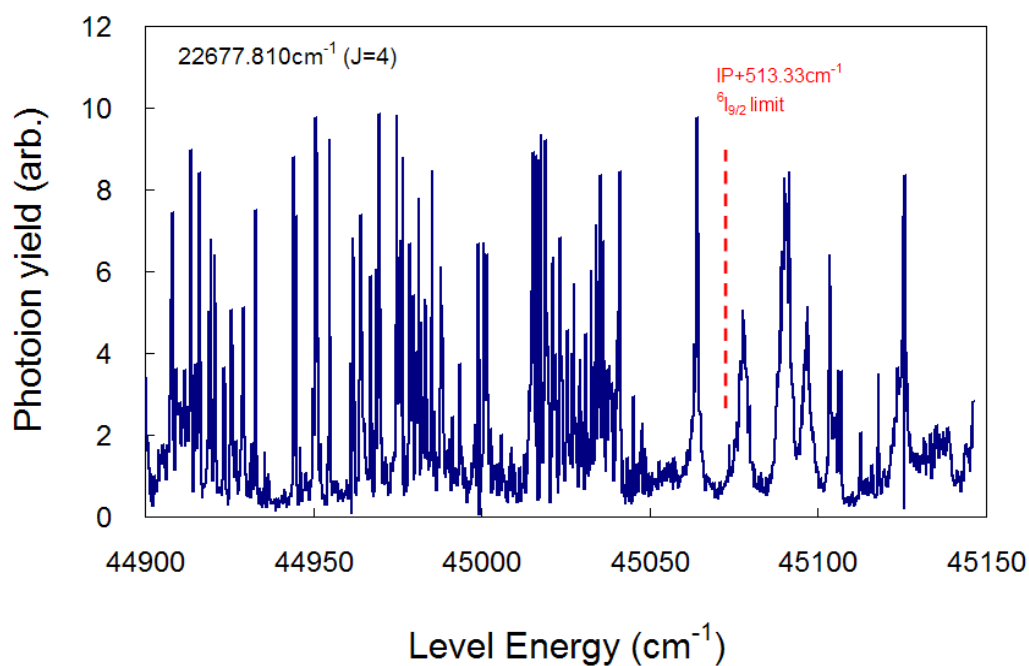


図 3.5-4 自動電離リドベルグ系列スペクトルの例

Nd の複雑な原子構造を反映して、多数の電離ピークが観測されるが、自動電離リドベルグ系列が強い場合には、ピークの数にはさらに多くなる。リドベルグ系列が観測されやすい第一励起状態はリドベルグ軌道に遷移しやすい電子配置を持つと思われる、その例として図 3.5-4 に 22677.810 cm⁻¹ (6B) の第一励起状態から観測した ${}^6I_{9/2}$ イオン準位付近のスペ

クトルを示す。 ${}^6I_{9/2}$ に収束するリドベルグ系列準位の周期構造が 45020 cm^{-1} 付近に現れている。このような系列準位は、1つの軌道電子だけが低い励起エネルギーを持つ原子状態であり、電気感受率が高く、外部電場の影響を受けやすい。このため、光反応領域に弱電場が存在する可能性のあるスパッタ共鳴分析での利用には向いていない。

また、自動電離準位のエネルギーが高くなり、基底状態以外の低励起状態のイオンが生成されるチャンネルが開くようになると、自動電離速度が速くなることから、そのイオン準位を境にして高エネルギー側で線幅の広いピークが増える傾向がある。図 3.5-4 で ${}^6I_{9/2}$ 極限付近を境にピークの線幅が異なるのも、このような自動電離チャンネルの違いによるものである。

電離遷移の場合、遷移の振動子強度は電離ピークの面積に対応しており、それには上限がある。一方、電離断面積はピークの高さであり、線幅とは逆比例の関係にある。これにより線幅の狭い電離遷移ほど、発振幅の狭いレーザー光を使うと高い電離効率が得られる。このため、様々な自動電離チャンネルが開き、線幅が広がり易い高エネルギー域の自動電離準位よりも、イオンの基底状態のみが生成されるイオン化極限直上の低い自動電離準位の方が電離効率の高い遷移を探すのには有利である。図 3.5-3 の ${}^6I_{7/2} \sim {}^6I_{9/2}$ の範囲に現れた強いピークはいずれも、そのような線幅の狭いピークである。このうち、no. 5 のピークは文献^[18]の研究で報告された電離遷移であるが、それよりもわずかに高いエネルギー域に、強く有望な遷移が存在することが明らかになった。

表 3.5-2 Nd の自動電離準位 (1/3)

No	Energy (cm ⁻¹)	<i>J</i>	Lower level	Width (GHz)
1	44560.7	4,5,6	7C, 8C, 9C	
2	44576.7	3,4,5	6B	
3	44580.4	3,4,5	6B	
4	44586.3	4,5	6B, 8C, 9C	
5	^a 44592.3	4,5	7B, 9C	
6	44597.8	3,4,5	6B, 7B	
7	44605.7	3,4,5	6B, 7B	
8	44616.4	3,4,5	6B	
9	44619.3	4,5,6	7C, 8C	
10	44623.6	4,5	6B, 7C	6.4
11	44635.0	3,4,5	6B, 7B	
12	44653.7	4,5,6	9C	
13	44697.4	4,5	6B, 9C	
14	44700.2	4,5,6	7C	
15	44702.4	3,4,5	6B, 7B	5.3
16	44739.7	4,5	7B, 9C	
17	44763.3	4,5	6B, 7C	
18	44769.8	3,4,5	6B, 7B	
19	44773.9	4,5,6	9C	
20	44800.2	4,5	6B, 8C	6.0
21	44804.6	4,5,6	7C, 9C	
22	44816.3	4,5	6B, 9C	
23	44820.8	4,5	7B, 7C, 8C, 9C, 10C	6.7
24	44848.8	4,5,6	1C, 7C, 8C	
25	44851.1	4,5	6B, 7C, 9C	
26	44859.6	4,5	7B, 8C	
27	44862.8	4,5	7B, 8C, 10C	
28	44867.7	4,5	6B, 7C	
29	44872.0	4,5	6B, 8C	
30	44875.2	4,5	7B, 7C	
31	44933.3	4,5	7B, 1C, 8C	
32	44944.8	4,5	2B, 6B, 8C, 9C	7.1
33	44950.8	4,5	6B, 9C, 10C	
34	44955.0	4,5	6B, 9C	
35	44962.5	4,5	2B, 10C	8.5
36	44975.1	4,5	2B, 6B, 9C	10.2
37	44977.0	3,4,5	1B, 6B, 7B	
38	44978.5	4,5	7B, 1C	
39	44988.8	4,5	2B, 9C	
40	44992.9	3,4	4A, 7B	
41	45017.8	4,5	2B, 6B, 8C	
42	45028.0	4,5,6	7C, 8C, 9C	
43	45035.7	4,5	6B, 7B, 8C, 10C	
44	45041.3	4,	4A, 1B, 6B, 7C, 8C	
45	45081.3	4,5,6	8C, 9C	
46	45090.5	3,4,5	6B, 7B	
47	45169.0	3,4	4A, 6B	
48	45185.4	2,3,4	4A	
49	45245.7	3,4,5	2B, 7B	
50	45249.0	3,4,5	7B	

表 3.5-2 Nd の自動電離準位 (2/3)

No	Energy (cm ⁻¹)	<i>J</i>	Lower level	Width (GHz)
51	45255.4	4,5	7B, 7C	
52	45262.7	4,5	6B, 7B, 8B, 11C	5.4
53	45276.4	3,4,5	7B, 8B	4.1
54	45279.6	3,4,5	6B, 7B	
55	45284.3	4,5	7B, 8B, 8C	8.9
56	45288.0	4,5	6B, 7B, 10C	
57	45310.9	4,5	4B, 6B, 8C	
58	45321.4	4,	5A, 6B, 8C, 10C	
59	45322.7	3,4,5	2B, 7B	16.8
60	45329.4	4,5	8B, 8C	
61	45335.8	3,4,5	1B, 6B, 7B, 8B, 9B	
62	45342.1	4,	5A, 2B, 8C, 11C	12.2
63	45348.7	4,	5A, 6B, 9B, 11C	
64	45349.6	3,4	4A, 5A, 3B, 8B	
65	45354.1	2,3,4	1A, 4A	
66	45364.1	4,5,6	4C, 10C, 11C	
67	45371.0	3,4	4A, 7B, 8B	
68	45379.2	3,4	5A, 6B	
69	45396.8	3,4,5	3B, 9B	
70	45406.1	3,4,5	8B, 9B	
71	45414.4	3,4,5	8B, 9B	
72	45417.6	4,	4A, 10C	
73	45431.9	4,5	3B, 7B, 9B, 8C, 10C	
74	45433.1	4,5	4B, 9B, 4C, 5C, 8C	
75	45440.5	4,	4A, 7B, 10C	21.4
76	45449.8	3,4	5A, 7B	
77	45457.9	3,4	2A, 4A, 4B	35.7
78	45461.4	4,5	2B, 8B, 9B, 3C, 9C, 10C	
79	45479.1	3,4,5	2B, 8B	
80	45480.5	4,5	1B, 3B, 9B, 4C, 7C	
81	45501.8	4,5,6	4C, 11C	
82	45514.8	4,5	1B, 5B, 2C	
83	45536.0	4,5,6	5C, 11C	
84	45539.5	4,5	7B, 3C	
85	45541.3	4,5	7B, 4C	
86	45545.1	4,5,6	3C, 5C, 6C, 11C	7.2
87	45555.5	4,	4A, 3C	
88	45562.9	4,	5A, 3C, 6C	30.3
89	45563.9	4,5,6	2C	
90	45566.4	4,5	9B, 3C, 6C	18.4
91	45578.0	4,5,6	2C, 3C	
92	45587.3	4,	4A, 7B, 8B, 9B, 11C	
93	45589.7	4,5	8B, 4C	
94	45624.3	4,5,6	5C, 10C	
95	45638.9	2,3,4	4A, 5A	13.7
96	45650.5	4,5	7B, 8B, 11C	
97	45653.0	4,5	2B, 2C	
98	45677.7	4,5	8B, 9B, 4C, 10C	
99	45678.8	4,5	8B, 11C	
100	45689.2	4,5,6	2C, 10C	5.6

表 3.5-2 Nd の自動電離準位 (3/3)

No	Energy (cm ⁻¹)	<i>J</i>	Lower level	Width (GHz)
101	45698.3	4,5,6	2C, 5C	13.5
102	45708.6	4,5,6	4C, 11C	
103	45715.5	4,5	4B, 10C, 11C	
104	45716.9	4,5,6	4C, 5C, 11C	16.0
105	45724.9	2,3,4	3A, 5A	
106	45742.3	3,4	4A, 8B	
107	45745.1	4,5,6	4C, 11C	54.6
108	45752.9	4,5	6B, 8B, 4C	
109	45762.2	4,5	6B, 11C	
110	45764.2	4,5,6	4C, 11C	15.5
111	45765.8	4,	4A, 4C, 10C, 11C	
112	45768.1	4,	5A, 9B, 11C	
113	45794.1	4,5,6	5C, 11C	
114	45816.5	2,3,4	4A, 5A	
115	45819.4	4,	5A, 9B, 4C, 11C	
116	45828.3	4,	5A, 5B, 5C	
117	45859.4	4,5,6	4C, 5C	
118	45876.3	4,	5A, 5C	
119	45886.9	4,	5A, 5B, 8B, 9B, 11C	19.1
120	45888.6	4,5	5B, 4C, 5C	
121	45930.3	2,3,4	3A, 5A	
122	45937.0	4,5	8B, 4C	
123	45940.8	4,	3A, 4C	
124	45946.3	4,	5A, 11C	
125	45991.9	4,5	9B, 11C	
126	46053.1	3,4,5	8B, 9B	

(4) 飽和法による遷移確率の評価

前述で得られたスペクトルから、線幅が狭く、発生イオン量の相対的に多い電離遷移を幾つか選んだ。選ばれた遷移については、さらに、2 段目のレーザーのパルスエネルギーを増加させてイオン量の飽和^[34]を観測することで、より効率の高い遷移を絞り込んだ。簡単な 2 準位系のレート方程式によれば、上準位の占有数（自動電離準位では発生イオン量）は次式で表せる^[35]。

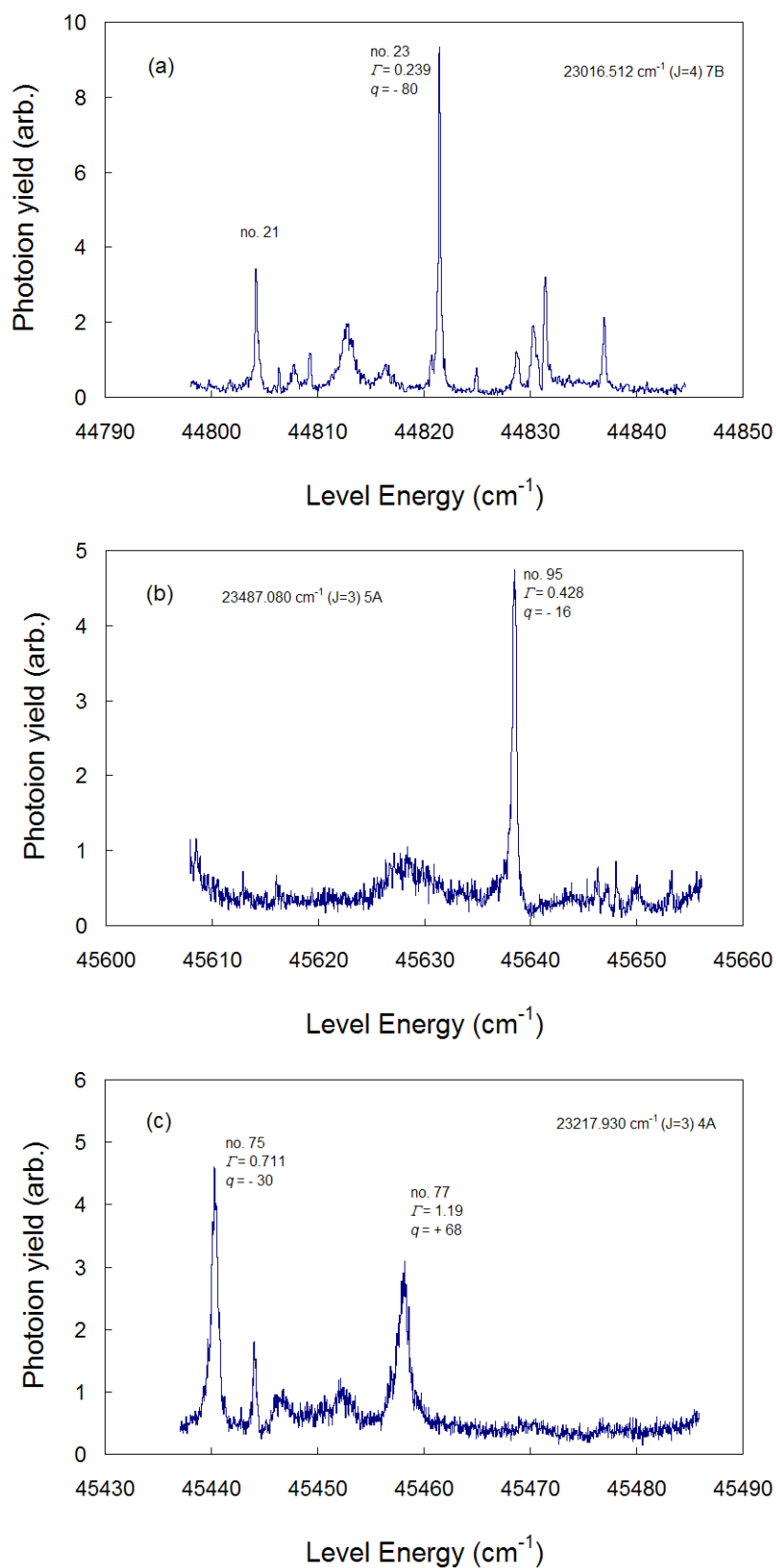
$$N=N_0(1-\exp(-n\sigma t)) \quad (1)$$

ここで N_0 は飽和状態のイオン量、 n は光子フラックス、 σ は電離断面積、 t はパルス持続時間である。2 段階イオン化の場合でも 1 段目と 2 段目のレーザー光の照射タイミングが重ならないように 2 つの光を時間的に分離すれば上式が適用できる。そこで、本研究では、2 つのパルス光が重ならないよう、2 台の Nd:YAG レーザーの Q スイッチトリガーを約 30 ns ずらして飽和信号の測定を行った。また、この測定では光強度の空間分布により、すそ野の部分が光強度の増加とともに不均一に飽和するため、強度の強い部分が飽和した後も、イオン量が少しずつ増え続ける。本研究ではレーザー光を真空容器に導入する手前でアイリスを用いて空間的に均一な光を照射した。この時の光反応領域におけるビーム直径は 3.5 mm と求められた。

強い電離遷移を含む詳細な電離スペクトルを図 3.5-5 に、測定したイオン量の飽和曲線を図 3.5-6 にそれぞれ示す。図 3.5-6 の実線は断面積 σ をフィッティングパラメータとして(1)式で測定値を最小二乗近似して得られた近似曲線である。このようにして得られた電離断面積 ($\sigma=1/\text{nt}$) と励起断面積 ($\sigma=1/2\text{nt}$) の結果を表 3.5-3 に示す。表からわかるように、本研究によって 10^{-15} cm^2 オーダーの電離断面積を持つ遷移が多数見つかった。中でも 7C10 スキームの 454.059 nm ($22605.665 \text{ cm}^{-1}(7\text{C}) \rightarrow 44623.6 \text{ cm}^{-1}$) の電離遷移や、4A75 スキームの 449.882 nm ($23217.930 \text{ cm}^{-1}(4\text{A}) \rightarrow 45440.5 \text{ cm}^{-1}$) の電離遷移の断面積は、 $10^{-14} (\text{cm}^2)$ オーダーであると評価された。また、Savina らによって報告されたスキームは図 3.5-3 の no.5 の電離遷移を用いているが^[31]、その断面積は $4.5 \times 10^{-15} (\text{cm}^2)$ と測定された。これまでにランタノイドやアクチノイド元素で報告されている電離断面積は $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ が多いことから^{[12][14][35][36][37]}、本研究で見つかった電離遷移は他の元素の既報告遷移と比べても強い遷移であると考えられる。飽和法による断面積の測定精度はそれほど高くはないことが指摘されているが^[38]、光強度の不均一性に伴う誤差はアイリスによって対策しており、信号強度の変動による誤差は 30%程度と評価される。

表 3.5-3 各遷移の飽和断面積とスキーム断面積、最適強度比のまとめ

rank	scheme	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	ID	E_1 (cm^{-1})	No	E_2 (cm^{-1})	σ_1 $10^{-15}(\text{cm}^2)$	σ_2 $10^{-15}(\text{cm}^2)$	σ_{opt} $10^{-15}(\text{cm}^2)$	n_2/n_1
1	5A95	425.6	451.3	5A	23487.080	95	45638.9	47.8	6.4	2.01	3.9
2	4A75	430.6	449.9	4A	23217.930	75	45440.5	8.9	13.7	1.94	1.1
3	7B23	434.3	458.5	7B	23016.512	23	44820.8	28.9	6.8	1.88	2.9
4	7B15	434.3	461	7B	23016.512	15	44702.4	28.9	4.6	1.40	3.5
5	7B05	434.3	463.4	7B	23016.512	5	44592.3	28.9	4.5	1.38	3.6
6	10C23	433.7	459.2	10C	23049.760	23	44820.8	9.2	7.2	1.36	1.6
7	7B18	434.3	459.6	7B	23016.512	18	44769.8	28.9	3.7	1.18	4.0
8	7C10	442.2	454.1	7C	22605.665	10	44623.6	3.1	15.0	1.15	0.6
9	7B37	434.3	455.2	7B	23016.512	37	44977.0	28.9	3.4	1.10	4.1
10	7B52	434.3	449.4	7B	23016.512	52	45262.7	28.9	2.8	0.94	4.5
11	9C32	438.2	451.8	9C	22814.888	32	44944.8	4.8	5.9	0.93	1.3
12	7B27	434.3	457.6	7B	23016.512	27	44862.8	28.9	2.1	0.74	5.2
13	3C86	449.5	429	3C	22241.911	86	45545.1	11.1	1.6	0.50	3.7



(a) $23016.512 \text{ cm}^{-1} (7B)$ 、(b) $23487.080 \text{ cm}^{-1} (5A)$ 、(c) $23217.930 \text{ cm}^{-1} (4A)$

Γ は線幅 (FWHM) in cm^{-1}

図 3.5-5 有望遷移を含む 60 cm^{-1} の詳細電離スペクトル

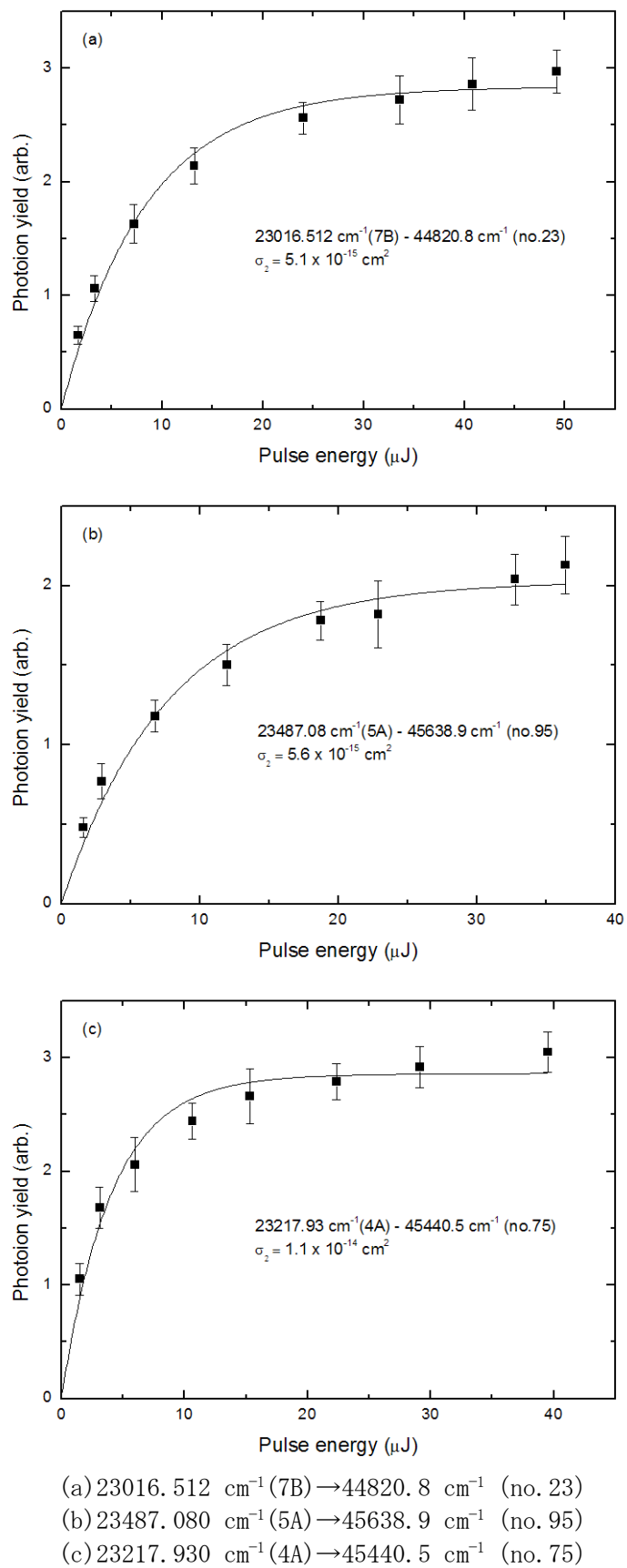


図 3.5-6 有望な電離遷移で得られたイオン量の飽和曲線

(5) スキーム断面積による電離スキームの選定

電離効率の高いスキームを決める場合、既に報告されているスキーム断面積を用いる評価方法が有用である^{[39][40]}。以下では、このアイデアの要点を簡単な２段階スキームについて説明する。

通常、効率の高い遷移を選ぶ場合、我々は振動子強度やアインシュタイン A 係数、遷移断面積などの物理量を指標にして判断する。しかし、２つ以上の遷移の組み合わせである“電離スキーム”の効率を評価する指標はこれまでのところ明確になっていない。例えば、Fedoseev は３段階スキームの選択に、各段の遷移断面積の単純積を指標として用いたが^[41]、その物理的・数学的根拠は乏しい。これに対してスキーム断面積は、物理的・数学的根拠に基づいて考案された指標である^{[25][26]}。その要点は、スキーム全体の電離効率は各段の光照射強度の比に依存するが、最も少ない照射強度の総和で電離効率が最大になる“最適強度比”が存在し、最適強度比でのスキーム断面積がそのスキームの潜在的な電離能力を表す、というアイデアである。

本研究のように線幅の広いマルチモードパルスレーザーを２台同時照射して自動電離する場合、占有数の変化は(1)式のような２段階レート方程式で記述できる^[34]。

$$\begin{aligned}\frac{dN_2}{dt} &= W_2 N_1 \\ \frac{dN_1}{dt} &= W_1 (N_0 - N_1) - W_2 N_1 \\ \frac{dN_0}{dt} &= -W_1 (N_0 - N_1)\end{aligned}\tag{1}$$

$$\begin{aligned}\text{但し } N_m &: \text{準位の占有数} & (m=0\sim 2) \\ W_m &: \text{励起(電離)速度} & (m=1\sim 2)\end{aligned}$$

ここでは、遷移が飽和するような光強度で良い近似になることが重要なので、励起速度は十分早いと仮定する。すると、光の照射が始まった直後の過渡的な状態では、基底状態の原子は第一励起状態に貯まるだけで電離状態に到達する原子は少ないが、やがて第一励起状態の占有数の増加が小さくなると、基底状態の原子はあたかも第一励起状態がないかのように電離する“準定常状態”になる。この状態を(2)式で近似すると、(1)式は(3)式のような基底状態と自動電離状態だけの１段階レート方程式に変換することができ、実効励起速度 W_{eff} を(4)式で計算できる。このような２段階電離スキームの準定常状態近似が良い近似であることは、解析的にも実験的にも確かめられている^{[39][40]}。

$$\frac{dN_1}{dt} = 0\tag{2}$$

$$\frac{dN_k}{dt} = W_{eff} N_t\tag{3}$$

$$\frac{dN_t}{dt} = -W_{eff} N_t$$

$$\frac{1}{W_{eff}} = \frac{1}{W_1} + \frac{2}{W_2}\tag{4}$$

この励起速度を、光子フラックスと断面積の積 $W_m = n_m \sigma_m$ を使って次のように書き直す。

$$\frac{1}{n\sigma_s} = \frac{1}{n_1\sigma_1} + \frac{2}{n_2\sigma_2} \quad (5)$$

ここで、 N_t は等価 1 段階スキームの下準位の占有数で、2 段階スキームの始状態と第一励起状態の占有数の和 $N_t = N_0 + N_1$ 、 n は光子フラックスの総和 $n = n_1 + n_2$ である。また、 σ_s は等価 1 段階スキームの電離断面積で、これを以下ではスキーム断面積と呼ぶ。2 段階スキームと等価 1 段階スキームの各物理量の比較を図 3.5-7 に示す。

(5) 式を、光子フラックス比 ϕ_m を使って σ_s について解くと次のようになる。

$$\sigma_s = \frac{1}{\phi_1 + \phi_2} \frac{1}{\frac{1}{\phi_1\sigma_1} + \frac{2}{\phi_2\sigma_2}} \quad (6)$$

$$n_1 : n_2 = \phi_1 : \phi_2 \quad (\phi_1 = 1)$$

この式は、スキーム断面積が光子フラックスの絶対値 n_m ではなくその比 ϕ_m の関数であることを示している。また、 σ_s には最大値 σ_{opt} が存在し、その最大値 σ_{opt} とその時の最適強度比 ϕ_m は次の極値条件から求められる。

$$\frac{\partial \sigma_s}{\partial \phi_2} = 0 \quad (7)$$

(6) (7) 式から、最適フラックス比とスキーム断面積の最大値 σ_{opt} は、それぞれ次のようになる。

$$\sigma_{opt} = \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{1}{\sigma_1}} + \sqrt{\frac{2}{\sigma_2}} \right)^2} \quad (8)$$

$$n_1 : n_2 = \sqrt{\frac{1}{\sigma_1}} : \sqrt{\frac{2}{\sigma_2}}$$

この σ_{opt} は 2 段階スキームの最大電離効率を表すため、スキームの潜在的な電離能力の指標として利用できる。このスキーム断面積のメリットは、段数の異なるスキームでも電離効率を (8) 式のような解析式で容易に比較でき^{[39][40]}、かつ最適強度比も求められることである。

そこで、本研究ではこの指標を用いて、前述で断面積を測定した 13 個のスキームの電離効率を評価した。得られた最適スキーム断面積 σ_{opt} と最適強度比 n_2/n_1 を表 3.5-3 に示す。この表で各スキームは、スキーム断面積の大きい順に並べてある。Savina らのグループが報告したスキーム^[31]は第 5 位のスキームで、本研究ではそれより効率の高いスキームを 4 つ見つけることができた。特に、1 位～3 位のスキームは断面積の誤差を考慮するとほぼ同等の電離効率である。このため実際の実験に用いるスキームは、効率以外の要素（例えば、レーザー出力の波長依存性や、スキームの縮重度の影響、非共鳴イオンの影響など）で選ぶことができる。例えば、1 位と 3 位のスキームは 1 段目の遷移が強いのにに対し、2 位のス

キームは電離遷移が強いいため、仮に電離用の 2 段階レーザーの出力に制約がある場合は、2 位のスキームを選ぶのが適当になる。また、1、2 位のスキームは第一励起状態の J 値が基底状態の J 値よりも小さいため、基底状態の原子の約 20%（基底状態の 9 個の磁気副準位のうち 2 個）はイオン化不能のため、大きなイオン量を得たい場合には 3 位のスキームが適している。

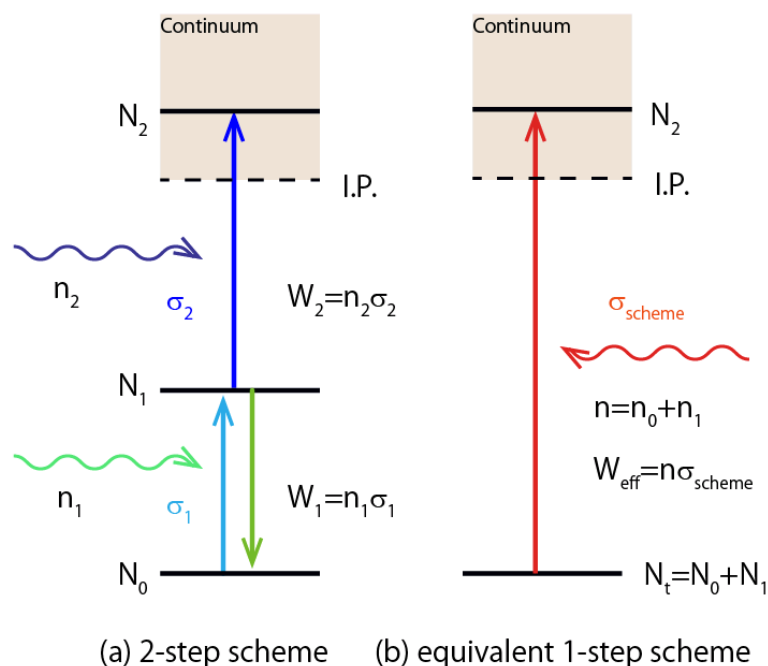


図 3.5-7 2 段階スキームのスキーム断面積の考え方

(6) 結論

Nd の 2 波長 2 段階イオン化スキームを開発するため、共鳴イオン化分光実験を行った。基底状態の Nd 原子が共鳴吸収する 25 個の第一励起状態から、 1000 cm^{-1} (20 nm) 以上の広い範囲にわたって電離スペクトルを測定し、効率の高い電離遷移を探索した。その結果、これまでに報告されたことのない 120 個以上の偶パリティ自動電離準位を同定した。選ばれた効率の高い幾つかの電離遷移については、電離光強度に対するイオン信号の飽和を観測して飽和強度を決定した。これにより、電離効率が高く、電場の影響を受けにくく、多光子イオン化による非共鳴イオン化信号の混入が少なく、Ti:Sa レーザーの発振波長域に適合する 2 波長 2 段階イオン化スキームとして、1 段階目波長が 434.3486 nm (air) (第一励起準位: $23016.512 \text{ cm}^{-1}$) で、電離波長が 458.487 nm (air) (自動電離準位: 44820.8 cm^{-1}) の 2 段階スキームが最も有望であることを見出した。

参考文献

- [1] D. J. Piepgras and S. B. Jacobsen, The isotopic composition of neodymium in the North Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1988, pp.1373-1381.
- [2] H. Amakawa, Y. Nozaki, D. S. Alibo, J. Zhang, K. Fukugawa, H. Nagai, Neodymium isotopic variations in Northwest Pacific waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.68, 2004, pp.715-727.

- [3] K. Horikawa, E. E. Martin, Y. Asahara, T. Sagawa, Limits on conservative behavior of Nd isotopes in seawater assessed from analysis of fish teeth from Pacific core tops, *Earth and Planetary Science Letters*, Vol.310, 2011, pp.119-130.
- [4] Y. Kozaka, K. Horikawa, Y. Asahara, H. Amakawa, Y. Okazaki, Late Miocene-mid-Pliocene tectonically induced formation of the semi-closed Japan Sea, inferred from seawater Nd isotopes *Geology*, Vol.46, 2018, pp.903-906.
- [5] K. Marcisz, Z. Belka, J. Dopieralska, M. Jakubowicz, M. Karpinska-Kolaczek, P. Kolaczek, D. Mauquoy, M. Slowinski, M. Zielinski, M. Lamentowicz, Neodymium isotopes in peat reveal past local environmental disturbances, *Sci. Total Environ.* Vol.871, 2023, 161859.
- [6] J. Krajc6, Z. Varga, E. Yalcintas, M. Wallenius, K. Mayer, Application of neodymium isotope ratio measurements for the origin assessment of uranium ore concentrates, *Talanta*, Vol.129, 2014, pp.499-504.
- [7] S-Uk Choi, S-C. Han, J-il Yun, In situ detection of neodymium isotopes using tunable diode laser absorption spectroscopy for nuclear forensic analysis, *JAAS* 38, 2023, pp.166-174.
- [8] B. F. Rider, J. P. Peterson Jr., C.P. Ruiz, F.R. Smith, Determination of neodymium-148 in irradiated uranium and plutonium as a measure of burnup, *GEAP-5354* (1967).
- [9] 橋谷 博, 小森 卓二, 山本 忠史, JRR-1 燃料溶液の化学分析, *JAERI-M 4469*, (1971). 41p. [https://doi.org/ 10.11484/jaeri-m-4469](https://doi.org/10.11484/jaeri-m-4469)
- [10] T. Komori, S. Tamura, H. Yoshida, K. Gunji, K. Tamura, Mass spectrometric determination of burnup, *Journal of the Atomic Energy Society of Japan* 13, 1971, pp.688-693, (in Japanese).
- [11] A. D. Zyuzikov, V. I. Mishin, and V. I. Fedoseev, Laser resonance photoionization spectroscopy of excited and autoionization atomic states of rear-earths.3: Neodymium *Opt. Spectrosc.* Vol.64, 1988, pp.287-288.
- [12] A.P. Babichev, I.S. Grigoriev, A.I. Grigoriev, A.P. Dorovskii, A.B. D'yachkov, S.K. Kovalevich, V.A. Kochetov, V.A. Kuznetsov, V.P. Labozin, A.V. Matrakhov, S.M. Mironov, S.A. Nikulin, A.V. Pesnya, N.I. Timofeev, V.A. Firsov, G.O. Tsvetkov, G.G. Shatalova, Development of the laser isotope separation method (AVLIS) for obtaining weight amounts of highly enriched ¹⁵⁰Nd isotope, *Quantum Electronics* 35, 2005, pp.879-890.
- [13] Alessandro R. Victor, Marcelo G. Destro, Maria Esther Sbampato, Jose W. Neri, Carlos A.B. Silveira, Antonio Carlos Oliveira, Nicolau A.S. Rodrigues, Neodymium two-step optogalvanic spectroscopy in a hollow cathode lamp, *Spectrochim. Acta B* 66, pp.748-753 (2011).
- [14] A.B. D'yachkov, A.A. Gorkunov, A.V. Labozin, S.M. Mironov, V.Ya. Panchenko, V.A. Firsov, G.O. Tsvetkov, Development of a laser system of the laboratory AVLIS complex for producing isotopes and radionuclides, *Quantum Electronics* 48, 2018, pp.75-81.

- [15] Xiaopan Shen, Wenliang Wang, Lihua Zhai, Hu Deng, Jiang Xu, Xianglong Yuan, Guanyi Wei, Wei Wang, Sui Fang, Yongyang Su, Zhiming Li, New spectroscopic data on high-lying excited even-parity levels of atomic neodymium, *Spectrochim. Acta B* 145, 2018, pp.96-98.
- [16] M. V. Suryanarayana, Enrichment of ^{150}Nd for neutrinoless double-beta decay detection, *Scientific Reports* 12, 2022, 11471.
- [17] T. Sakamoto, M. Morita, K. Kanenari, H. Tomita, V. Sonnenschein, K. Saito, M. Ohashi, K. Kato, T. Iguchi, T. Kawai, T. Okumura, Y. Satou, I. Wakaida, Isotope selective microscale imaging of radioactive Cs without isobaric interferences using sputtered neutral mass spectrometry with two-step resonant ionization employing newly-developed Ti:sapphire lasers, *Anal. Sci.* Vol.34, 2018, pp.1265-1270.
- [18] M. Miyabe, Y. Sato, I. Wakaida, R. Terabayashi, V. Sonnenschein, H. Tomita, Y. Zhao, T. Sakamoto, Odd parity autoionizing levels of uranium observed by two-color two-step photoionization optical galvanic spectroscopy, *J. Phys. B* 54, 2021, 145003.
- [19] M. Franzmann, H. Bosco, L. Hamann, C. Walther, K. Wendt, Resonant laser-SNMS for spatially resolved and element selective ultra-trace analysis of radionuclides, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol.33, 2018, pp.730-737.
- [20] R. L. Kurucz, B. Bell, Atomic line data CD-ROM No.23 (1995) (Cambridge, Mass: Smithsonian Astrophysical Observatory), <https://web.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html> (参照：令和6年4月17日)。
- [21] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team (2023), NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.11), [online]: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (参照：令和6年4月17日)。
- [22] J. Blaise, J. F. Wyart, R. Hoekstra, P. J. G. Kruiver, Present state of the analysis of Nd I and Nd II, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol.61, 1971, pp.1335-1342.
- [23] E. F. Worden, R. W. Solarz, J. A. Paisner, J. G. Conway, First ionization potentials of lanthanides by laser spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol.68, 1978, pp.52-61.
- [24] N. P. Penkin, V. A. Komarovski, Relative values of oscillator strengths of Nd I spectral lines, *Opt. Spectrosc.*, Vol.35, 1973, pp.4-5.
- [25] Yu M. Smirnov, Supplement to the classification of Nd I line terminating in the $4f46s^2\ 5I$ state, *Spectrochim. Acta B* 50, 1995, pp.1179-1186.
- [26] E. Biemont, P. Quinet, S. Svanberg, H. L. Xu, Experimental lifetime determination in neutral praseodymium (Pr I) and neodymium (Nd I), *J. Phys. B* 37, 2004, pp.1381-1389.
- [27] E. A. Den Hartog, A. J. Fittante, J. E. Lawler, Radiative lifetimes of neutral neodymium, *J. Phys. B* 44, 2011, 225001.
- [28] J. P. Young, D. L. Donohue, D. H. Smith, Application of resonance ionization mass spectrometry to the lanthanide elements in the wavelength region of 430-455 nm, *Spectrochim. Acta B* 44, 1989, pp.147-153.
- [29] 相島 幸則, 池畑 隆, 真瀬 寛, 小倉 浩一, 柴田 猛順, レーザー共鳴イオン化生成プラズマの磁場を横切る流れ, *JAERI-Research* 95-021, (1995), 23p. <https://doi.org/10.11484/jaeri-research-95-021>

- [30] H. Adachi, K. Tamura, K. Ogura, T. Shibata, Ion collection from photoionized plasma with a wire electrode in a weak magnetic field, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, 1999, pp.6887-6889.
- [31] N. Liu, M. R. Savina, A. M. Davis, I. Shkrob, T. Marin, M. Pellin, D. G. Willingham, Development of resonance ionization method for isotopic analysis of neodymium at trace level in presolar grains, 43rd Lunar and Planetary Science Conference 2401 (2012).
- [32] D. C. Morton, Atomic data for resonance absorption lines. II. wavelengths longward of the Lyman limit for heavy elements, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, Vol.130, 2000, pp.403-436.
- [33] J.-h. Yi, J. Lee, H. J. Kong, Autoionizing states of the ytterbium atom by three-photon polarization spectroscopy, *Phys. Rev.*, A51, 1995, pp.3053-3057.
- [34] M. Saleem, S. Hussain, M. A. Baig, Saturation technique for the measurement of photoionization cross-section of atomic excited states - A review, *Optik* 158, 2018, pp.664-674.
- [35] V. S. Letokhov, *Laser photoionization spectroscopy*, Academic Press, (1987).
- [36] R. H. Page, S. C. Dropinski, E. F. Worden Jr, J. A. Stockdale, Resonance ionization spectroscopy of zirconium atoms, *Ins. Phys. Conf. Ser.*, No.128 edited by C.M. Miler and J. E. Parks, 1992, pp.63-66.
- [37] W. Ruster, F. Ames, H.-J. Kluge, E.-W. Otten, D. Rehklaue, F. Scheerer, C. Herrmann, C. Muehleck, J. Riegel, H. Rimke, P. Sattelberger, N. Trautmann, A resonance ionization mass spectrometer as an analytical instrument for trace analysis, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* A281, 1989, pp.547-558.
- [38] A. Petit, R. Avril, D. L' Hermite, A. Pailloux, Measurement of oscillator strengths in uranium using laser techniques, *Phys. Scripta*, T100, 2002, pp.114-119.
- [39] M. Miyabe, I. Wakaida, K. Akaoka, M. Ohba, T. Arisawa, Simplified method for estimating multistep photoionization efficiency, *Ins. Phys. Conf. Ser.* No.128 edited by C.M. Miler and J. E. Parks, 1992, pp.139-142.
- [40] M. Miyabe, Multi-step resonance ionization spectroscopy on atomic uranium and gadolinium for laser isotope separation, Dissertation, Osaka University, 2004, (in Japanese).
- [41] V. N. Fedoseev, V. I. Mishin, D. S. Vedeneev, A. D. Zuzikov, Laser resonant photoionization spectroscopy of highly excited and autoionization states of terbium atoms, *J. Phys.*, B 24, 1991, pp.1575-1583.

3.5.3 ガドリニウム原子の共鳴イオン化分光【令和5年度】

(1) 研究の背景と目的

ガドリニウム(Gd)はランタノイド元素の一つであり、天然には6つの安定同位体(^{154}Gd 、 ^{155}Gd 、 ^{156}Gd 、 ^{157}Gd 、 ^{158}Gd 、 ^{160}Gd)と、1つの長寿命放射性同位体(^{152}Gd)が存在する。これらの同位体組成に関する情報は、ネオジウム(Nd)同様、基礎科学から原子力工学まで様々な分野で利用されている。天然試料の $^{155}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ 比や $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ 比は、宇宙線等と物質の相互作用(中性子捕獲反応等)を調べる手段として利用されている^{[1][2][3][4][5]}。また、原子力工学分野では、奇数同位体(^{155}Gd と ^{157}Gd)の熱中性子吸収断面積が極めて大きく、一方で、中性子吸収で生成される核種は吸収断面積が小さいことから、原子炉を起動させた直後の炉内中性子線量の上昇を抑える可燃性毒物(Burnable poison)として広く利用されて

いる^{[6][7][8][9][10]}。また、炉内の Gd 同位体組成の変化は核反応中の核燃料のモニタリングにも利用されている^{[8][10]}。さらに、Gd は癌の中性子捕獲療法^{[11][12][13][14][15][16][17][18][19]}や MRI の造影剤^{[20][21][22][23]}としても利用されることから、その同位体比分析は医療用途^[24]でも重要になりつつある。さらに、こうして Gd 含有材料の利用が広がるにつれて、水生環境の Gd 汚染が問題となっており、Gd の分析要求はさらに拡がりつつある^{[25][26][27]}。

図 3.5-8 は、Gd の関連するエネルギー準位構造を示している^[28]。Nd 同様、可視領域の Gd 原子の光学スペクトルは、4f 電子軌道のエネルギーが 6s、6p、5d 電子軌道のエネルギーに近接しているため、多くの遷移を持つ。基底状態の電子配置は $4f^7 5d 6s^2 (^9D_2)$ であり、他の 4 つの基底準位項は同じ配置で異なる J 値を持つ、 215.124 cm^{-1} (J=3)、 532.977 cm^{-1} (J=4)、 999.121 cm^{-1} (J=5)、 1719.087 cm^{-1} (J=6)。このうち 1719 cm^{-1} を除く 4 つの準位は、エネルギーが近接し、かつ上準位ほど副準位の縮重度が大きいので、Gd 融点付近の温度では同程度の熱的占有率となる（準安定準位）。一方、Gd の一価イオンの基底項には、イオン化ポテンシャル (IP、 49601.45 cm^{-1})^[29]に対応する 0 cm^{-1} ($f^7 ds (^{10}D_{5/2})$) 準位の他、 261.841 cm^{-1} ($^{10}D_{7/2}$) 準位、 633.273 cm^{-1} ($^{10}D_{9/2}$) 準位、 1158.943 cm^{-1} ($^{10}D_{11/2}$) 準位などがある。各イオン準位より上にある自動イオン化準位では、対応するイオン状態のイオンを生成するイオン化チャンネルが開かれ、より複雑なイオン化スペクトルが得られる。

R-SNMS の光源としてよく利用される Ti:Sa レーザーの波長域を考慮すると、Gd の場合、イオン化ポテンシャルが Nd よりも 4000 cm^{-1} ほど高いので、2 台の Ti:Sa レーザーからの第二高調波光を用いた 2 段階イオン化スキームが適用できるものの、必要な波長は Nd より短波長となり、使用される準位のエネルギー領域も Nd より高い領域となる。図 3.5-8 で、矢印は一般的な 2 段階イオン化スキームを示しており、波線矢印は自動イオン化を表している。基底準位や 3 つの準安定準位にある原子は、1 段目のレーザーによって $23000 \sim 27500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の偶パリティ準位（第一励起準位）に励起され、続いて 2 段目のレーザーによって IP より上の奇パリティの自動イオン化準位に励起される。第一励起準位の準位エネルギーと J 値は、従来の発光分光法で調べられており、文献やインターネット上で正確なデータがまとめられている^[28]。多くの第一励起準位の電子配置は $f^8 ds$ や $f^7 dsp$ と考えられるが、それらの配置間混合が大きいので、特定の電子配置が割り当てられた準位の数に限られている。基底準位と第一励起準位間の一部の遷移については振動子強度も報告されており^[28]、また、多くの第一励起準位では放射寿命も報告されている^[30]。

Gd 共鳴イオン化スキームは、3 段階共鳴イオン化スキームが Gd のレーザー同位体分離に適用できることから 1990 年代に多くの報告が行われたが、2 段階イオン化スキームについて調べられた文献は極めて少ない^[31]。そこで、令和 5 年度は R-SNMS のために有望な、高効率の 2 色 2 段階イオン化スキームを決定するため、Gd の必要な分光データ、特に、奇パリティの自動イオン化準位とイオン化断面積の取得を行った。具体的には Nd 同様、約 25 個の 1 段目の遷移にレーザーを同調させ、2 段目のレーザーを走査することにより、イオン化スペクトルを繰り返し測定し、強いイオン化遷移を探索した。得られた強い遷移についてはさらにレーザー強度を変化させてイオン量の変化を測定し、飽和の程度から遷移断面積を決定した。

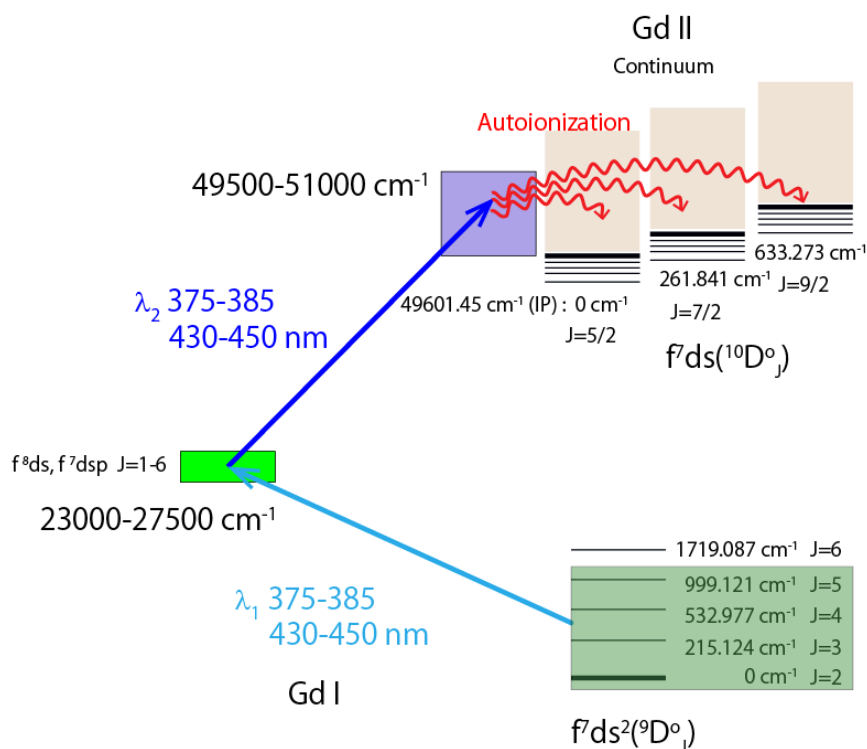


図 3.5-8 Gd のエネルギー準位図と 2 波長 2 段階電離スキーム

(2) 共鳴イオン化分光装置と測定手順

使用した分光実験装置と実験手順は Nd の場合と殆ど同じであるので、相違点のみをまとめる。光源の色素レーザーは必要な波長が Nd より短く、2 台とも 400 nm 付近の波長が必要となるが、この波長領域を YAG レーザーの 3 倍高調波 (355 nm) の励起光で得ようとする、レーザー色素には Exalite398 等、溶媒に発火性のあるジオキサン等を用いる色素が殆どとなる。例外的に LDS390 (Exciton 社製) だけがエタノールを溶媒とするため、実験に先立って試用したところ、レーザー発振は得られるものの、縦モードが悪くかつ色素の寿命も短いため、YAG の 3 倍高調波による色素の利用は断念した。そこで本実験では、1 台の色素レーザーは、YAG の 2 倍高調波 (533 nm) で励起する赤外用色素 LDS 765 (Exciton 製、溶媒エタノール) を使用し、その波長可変光を BBO 結晶により 2 倍高調波光に変換することで、375-385 nm の光を得ることとした。このため、もう 1 台の色素レーザーは Nd の場合と同様、YAG の 3 倍高調波で励起される Coumarin 440 や Coumarin 450 の色素 (Exciton 製、溶媒エタノール) で 430-450 nm の光を用いることとした。

また、Gd は Nd に比べて融点が 300 $^{\circ}C$ ほど高く、Nd の分光に使用したクヌーセンセルでは十分な蒸気圧が得られないことがわかったため、より高温の蒸発源としてパイロコートカーボン製のつば (総合カーボン株式会社製) を装着した高温エフージョンセル (MBE Componenten 社製、HTEZ40-1.5-K) を使用した。このセルを温度調整器 (SHIMADEN 製 FP20) で制御される定電流電源 (Hewlett Packard 社製、6033A、30A、20V) を用いてヒーターに通電し、つば中の金属 Gd チップ (株式会社高純度化学研究所製、純度 99.9%) を、約 1420 $^{\circ}C$ に加熱して Gd 原子蒸気を発生させた。イオン信号は高電圧電源 (Stanford Research Systems 社製、PS350/5000V-25W) を用いて、チャンネルトロンに -2.35 kV の高電圧を印加して検出した。

(3) Gd 原子の 2 光子イオン化遷移

Gd のイオン化ポテンシャル (49601.45 cm^{-1}) の半分のエネルギーに相当する光の波長は 403 nm であり、波長スキャンするレーザーの波長がこれより短い場合には、基底状態の Gd 原子がそのレーザー光を 2 光子吸収することでイオン化が可能となり、2 段階共鳴イオン化分光においてエラー信号を生じさせる恐れがある。今回の実験では、 $375 \sim 385 \text{ nm}$ の波長範囲でこのような単色 2 光子イオン化遷移が起こりうるため、2 段階分光に先駆けて、それらの遷移を確認する実験を行った。

2 光子イオン化スペクトルは 1 段目のレーザー光をブロックし、2 段目のレーザー光のみを照射して (照射強度 0.2 mJ)、その波長を連続的にスキャンすることで測定した。得られた代表的なスペクトルを図 3.5-9 に示す。番号を付した各ピークについて、Gd のエネルギー準位文献値^[28]を用いてその帰属を同定し、結果を表 3.5-4 にまとめた。ここで、Upper、Lower は遷移の上・下準位エネルギー、 Δ は真空波長から求めた波数と準位文献値から求めた遷移の波数の差を表している。

表に示すとおり、観測されたピークのうち幾つかは Gd 原子の基底状態や 215 cm^{-1} の準安定状態からの遷移と同定された。しかし、帰属の判明した遷移の数は、前述の Nd に比べて少なかった。これは観測した準位のエネルギー領域が高く、特に 533 cm^{-1} 、 999 cm^{-1} 、 1719 cm^{-1} の準安定状態から観測される 28000 cm^{-1} 以上のエネルギー領域の準位は、従来の発光スペクトルでは強度が足りず、未だに同定されていない準位が多いことが 1 つの原因と考えられる。しかし数は少ないものの、同定できた遷移では、報告されている上下準位のエネルギー差と測定した波長から計算される波数のずれは 0.55 cm^{-1} 以内であり、Nd 同様、波長の測定精度は十分高いことが確認できた。また、今回の照射強度 (0.2 mJ) で生じる単色遷移のイオン量は、いずれも 2 色 2 段階遷移のイオン量よりもかなり少なく、後述する電離遷移の探索でエラーの要因となる遷移はないことがわかった。

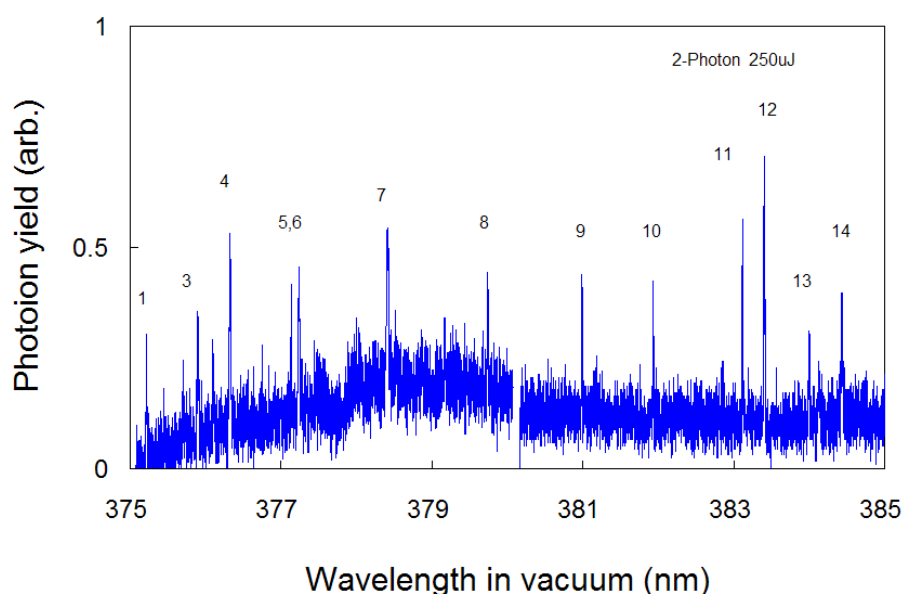


図 3.5-9 観測された Gd の 1 色 2 光子イオン化スペクトル

表 3.5-4 観測された Gd の 1 色 2 光子遷移

no.	λ_{VAC} (nm)	wavenumber (cm^{-1})	upper (cm^{-1})	J_U	lower (cm^{-1})	J_L	Δ (cm^{-1})
1	375.214	26651.43	26866.385	4	215.124	3	0.17
2	375.708	26616.44	26616.320	1	0	2	0.12
3	375.892	26603.37					
4	376.324	26572.86					
5	377.132	26515.94	26730.757	3	215.124	3	0.31
6	377.240	26508.31					
7	378.399	26427.13					
8	379.738	26333.92					
9	380.987	26247.64	26247.609	3	0	2	0.03
10	381.927	26183.01	26397.585	2	215.124	3	0.55
11	383.118	26101.61	26101.585	3	0	2	0.03
12	383.404	26082.14					
13	383.997	26041.86					
14	384.433	26012.37					

(4) Gd の 2 色 2 段階スキームに適用可能な奇パリティ自動電離準位の識別

次に 1 段目のレーザーを基底状態や準安定状態から第一励起準位へ向かう励起波長に固定し、2 段目のレーザーの波長をイオン化極限付近から短波長側にスキャンすることで、電離スペクトルを繰り返し測定した。実験に使用した約 25 個の第一励起準位の準位エネルギーや J 値、輻射寿命等をまとめて表 3.5-5 に示す。

得られた電離スペクトルのうち、 $23196.410 \text{ cm}^{-1}$ ($J=5$) と $23229.298 \text{ cm}^{-1}$ ($J=6$) の 2 つの第一励起状態を用いて測定した、イオン化極限から約 300 cm^{-1} 上方までのスペクトルを図 3.5-10(a) (b) に示す。この図で IP と $^{10}\text{D}_{7/2}$ limit の縦の破線は、それぞれイオン化極限 (49601.45 cm^{-1})^[29] とイオンの最低準安定準位 (261.841 cm^{-1}) のエネルギー位置を示している。

今回の Gd の電離スペクトルの観測では、Nd に比べて発生イオン量が少ない準位が多かった。その 1 つの理由は先に述べたように、Gd では原子が基底準位と 3 つの準安定状態にほぼ均等に熱分布しており、1 つの準位当たりの占有数が少ないためと考えられる。さらに、Gd の場合、表 3.5-5 に示すように、寿命が 10 ns 未満の短寿命準位が多く、約 30 ns の時間差をつけて段階励起を行うと緩和によって励起途中で失われてしまう原子が多いことも理由の 1 つと考えられる。こうした短寿命準位は、2 台のレーザーの発振タイミングのジッターにも大きく影響されるので、R-SNMS での使用には適さないと考えられる。

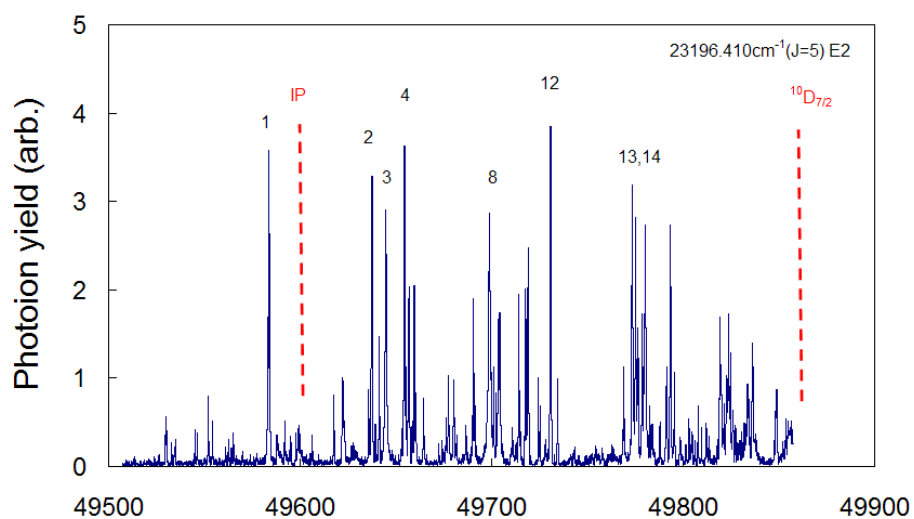
観測された電離スペクトルのうち強いピークについて、ピーク中心の波長計読み取り値と 1 段目準位のエネルギー文献値から自動電離状態の準位エネルギーを求めた。図 3.5-10(a) (b) の 2 つのスペクトルで観測された主要な電離遷移の波長と対応する自動電離準位のエネルギーを表 3.5-6(a) (b) に示す。この準位エネルギーに含まれる誤差は、ピークの線幅や波長計の測定誤差から $\pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ 程度と評価される。そこで、様々な第一励起準位の電離スペクトルを比較して、約 1 cm^{-1} 以内でエネルギーの一致する準位を同一準位と見なし、その平均値を準位エネルギーとして求めた。さらに、その電離準位が観測できた第一励起準位の J 値を比べることで、光学遷移の選択則から電離準位の J 値の候補を絞り込んだ。それ

らの結果を表 3.5-7(a) (b)に示す。IP から 1300 cm^{-1} あまりの範囲に 80 個以上の奇パリティ自動電離準位が同定され、その J 値の候補が明らかになった。

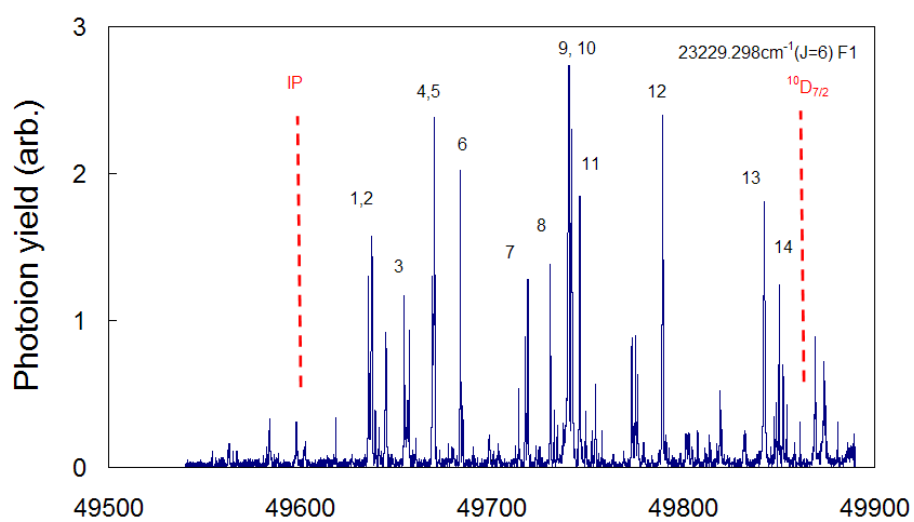
表 3.5-5 電離スペクトルの測定に用いた第一励起準位の一覧

no.	Symbol	Energy (cm^{-1})	J	τ (ns)	$\lambda_{\text{IP}}(\text{vac})$ (nm)
1	1A	23103.660	1	9.9	377.39
2	E2	23196.410	5	58.4	378.72
3	1B	23215.028	2	10.0	378.98
4	F1	23229.298	6	52.7	379.19
5	1C	23389.782	3	10.0	381.51
6	1D	23644.156	4	9.9	385.25
7	1E	23999.912	5	10.2	390.60
8	1F	24430.425	6	17.4	397.28
9	2E	24660.325	5		400.94
10	2F	24854.297	6	19.2	404.09
11	3E	25043.649	5	11.0	407.20
12	2C	26101.585	3		425.53
13	3C	26247.609	3	114	428.20
14	2B	26397.585	2	252	430.96
15	3B	26588.338	2	101	434.53
16	5E	26615.044	5	58.8	435.04
17	2A	26616.320	1		435.06
18	2D	26866.385	4	55.1	439.85
19	3D	27040.865	4		443.25
20	4C	27041.751	3	54.7	443.27
21	5C	27135.695	3	3.5	445.12
22	6E	27315.791	5	42.3	448.72
23	3F	27336.898	6	109	449.14
24	4D	27425.245	4	4.0	450.93
25	7E	27571.672	5	13.0	453.93
26	8E	27731.202	5	12.8	457.24

Symbol の A, B, C, D, E, F は、 $J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ を意味する。



Level Energy (cm⁻¹)
(a) 23196.410 cm⁻¹ (J=5)



Level Energy (cm⁻¹)
(b) 23229.298 cm⁻¹ (J=6)

図 3.5-10 観測された Gd の 2 色 2 段階イオン化スペクトル

表 3.5-6(a) 23196.410 cm^{-1} (J=5) の第一励起準位から観測した電離準位

no.	λ air (nm)	λ vac (nm)	energy (cm^{-1})	intensity
1	378.861	378.968	49583.9	3.6
2	378.091	378.198	49637.6	3.3
3	377.989	378.097	49644.7	2.9
4	377.849	377.956	49654.5	3.6
5	377.776	377.883	49659.6	2.0
6	377.775	377.883	49659.6	2.0
7	377.336	377.444	49690.4	1.9
8	377.214	377.321	49699.0	2.8
9	376.997	377.104	49714.3	1.9
10	376.948	377.055	49717.7	2.0
11	376.928	377.035	49719.1	2.5
12	376.762	376.869	49730.8	3.8
13	376.159	376.265	49773.4	3.2
14	376.133	376.240	49775.2	2.8
15	376.063	376.170	49780.2	2.7
16	375.876	375.982	49793.4	2.7
17	375.511	375.618	49819.2	1.7

表 3.5-6(b) 23229.298 cm^{-1} (J=6) の第一励起準位から観測した電離準位

no.	λ air (nm)	λ vac (nm)	energy (cm^{-1})	intensity
1	378.587	378.694	49635.8	1.3
2	378.567	378.674	49637.2	1.6
3	378.320	378.427	49654.5	1.2
4	378.109	378.216	49669.2	1.3
5	378.095	378.202	49670.2	2.4
6	377.901	378.008	49683.7	2.0
7	377.398	377.505	49719.0	1.3
8	377.231	377.338	49730.7	1.4
9	377.093	377.200	49740.4	2.7
10	377.073	377.181	49741.8	2.3
11	377.013	377.120	49746.1	1.8
12	376.398	376.505	49789.4	2.4
13	375.647	375.754	49842.4	1.8
14	375.539	375.646	49850.1	1.2

表 3.5-7 Gd の自動電離準位 (1/2)

No	Energy (cm ⁻¹)	<i>J</i>	Lower level
1	49591.0	23	2B, 4C
2	49602.6	123	2B, 3B
3	49616.2	123	3B
4	49621.4		2A
5	49628.9	456	5E
6	49630.0	2	2A, 1C
7	49631.5	123	1B, 3B
8	49632.8	123	2B
9	49635.8	567	F1
10	49637.3	56	E2, F1
11	49638.3	456	6E
12	49639.1	345	2D
13	49644.8	456	E2
14	49646.5	345	2D
15	49654.5	456	E2, F1
16	49656.0	45	2D, 6E, 7E
17	49657.0	456	E2
18	49659.6	456	E2
19	49666.2	23	1B, 1C
20	49667.3	234	3C, 5C
21	49670.2	567	F1
22	49678.1	45	1D, 3D, 5E
23	49683.2	123	3B
24	49683.7	567	F1
25	49686.3	123	3B
26	49690.3	456	E2
27	49699.4	12	2A, 3B, 3C, 4C
28	49699.4	456	E2, 6E
29	49704.2	456	E2
30	49711.9	123	2B
31	49717.6	456	E2
32	49719.0	456	E2, F1
33	49731.2	456	E2, 6E, F1
34	49737.1	123	1B
35	49740.5	567	F1
36	49741.8	567	3F, F1
37	49746.1	567	F1
38	49754.9	345	2D
39	49773.3	456	E2
40	49775.2	456	E2
41	49776.6	456	6E
42	49777.4	5	2D, 3D, 5E, 3F
43	49780.2	456	E2
44	49781.3	345	1D
45	49790.4	5	1D, F1, 3F
46	49793.4	456	E2, 6E
47	49803.2	345	1D
48	49819.1	456	E2
49	49823.8	345	1D
50	49829.4	123	2B

表 3. 5-7 Gd の自動電離準位 (2/2)

No	Energy (cm ⁻¹)	<i>J</i>	Lower level
51	49842.5	567	F1
52	49849.7	34	3C, 5C, 1D
53	49890.4	345	2D, 3D
54	49910.2	234	3C
55	49916.4	345	1D
56	49956.6	345	1D
57	49965.2	345	1D
58	49973.5	456	1E
59	49976.8	456	1E
60	49984.9	456	5E
61	49985.9	345	3D
62	49986.3	345	2D
63	49999.2	4	4C, 1E
64	50000.6	567	3F
65	50015.8	456	6E, 7E
66	50022.5	567	3F
67	50037.5	456	1E
68	50050.2	123	2B
69	50074.4	456	1E
70	50096.6	456	1E
71	50118.1	56	6E, 3F
72	50149.5	456	1E
73	50186.9	456	1E
74	50240.2	456	5E
75	50275.2	56	7E, 3F
76	50375.2	567	3F
77	50385.7	456	1E
78	50410.7	567	1F
79	50460.5	234	4C
80	50608.8	567	1F
81	50698.4	345	3D
82	50742.5	456	2E
83	50781.9	456	6E
84	50827.6	567	1F
85	50968.5	456	6E

(5) 飽和法による遷移確率とスキーム断面積による電離スキームの選定

前述で得られたスペクトルから、線幅が狭く、発生イオン量の多い電離遷移を選び、1 段目と 2 段目のレーザーのパルスエネルギーをそれぞれ独立に変化させてイオン量の飽和を観測した。その一例を図 3.5-11 (a) (b) に示す。実線は測定点を 2 準位系のレート方程式の解、 $N=N_0(1-\exp(-n\sigma t))$ を用いて σ をフィッティングパラメータとして最小二乗近似した曲線である。2 準位系のレート方程式を適用するため、飽和曲線の測定は 1 段目と 2 段目のパルスの時間差を約 30 ns としてパルスを時間的に分離させて行った。また、レーザービームのうち、強度が均一の部分をアイリスで切り出して照射した（ビーム径：3.5 mm）。このようにして得られた電離断面積（ $\sigma=1/nt$ ）と励起断面積（ $\sigma=1/2nt$ ）の結果を表 3.5-8 に示す。Gd でも Nd 同様 10^{-15} cm^2 オーダーの電離断面積を持つ遷移が多く見付き、その大きさは他の元素の既報告遷移と比べても遜色ないことがわかった。得られた励起・電離断面積から最適スキーム断面積と最適強度比も求めて表 3.5-8 に示した。Gd は Nd と異なり基底準位他、3 つの準安定準位の占有数も多いので、本実験で励起断面積を測定した 1 段目遷移以外のスキームも可能であることに注意する必要がある。

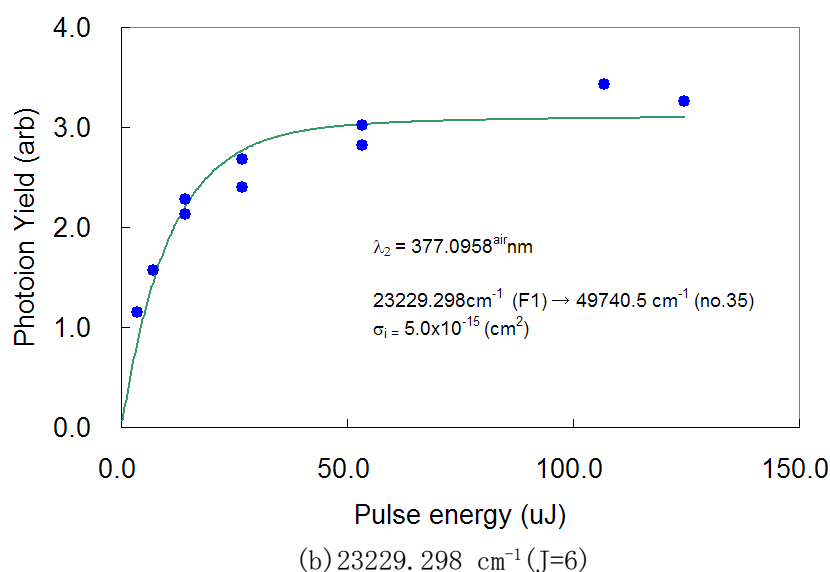
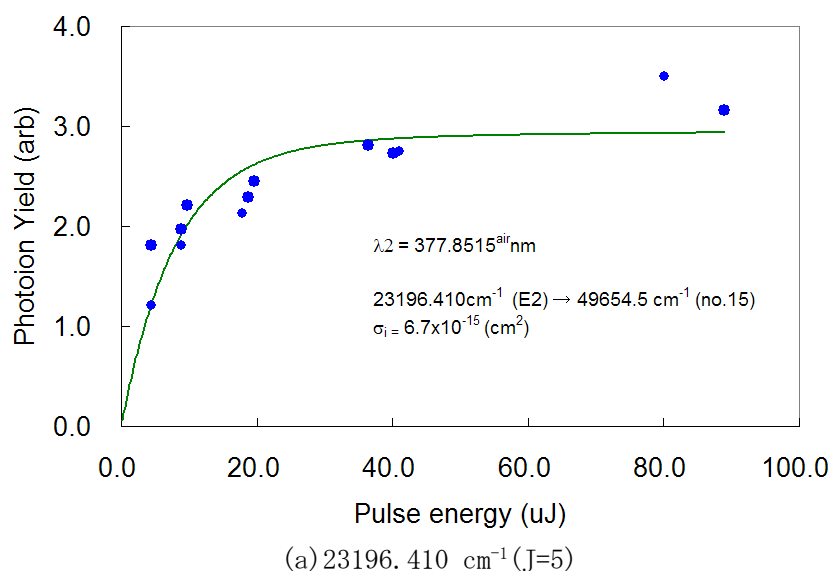


図 3.5-11 観測された Gd の電離遷移の飽和曲線の例

表 3.5-8 各遷移の飽和断面積とスキーム断面積、最適強度比のまとめ

rank	scheme	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	E_0 (cm ⁻¹)	ID	E_1 (cm ⁻¹)	No	E_2 (cm ⁻¹)	σ_1 10 ⁻¹⁵ (cm ²)	σ_2 10 ⁻¹⁵ (cm ²)	σ_{opt} 10 ⁻¹⁵ (cm ²)	n_2/n_1
1	E2:15	441.116	377.852	532.977	E2	23196.410	15	49654.5	9.7	6.7	1.32	1.7
2	F1:35	449.712	377.096	999.121	F1	23229.298	35	49740.5	16.6	5.0	1.29	2.6
3	E2:33	441.116	376.765	532.977	E2	23196.410	33	49731.2	9.7	5.9	1.22	1.8
4	F1:45	449.712	376.400	999.121	F1	23229.298	45	49790.4	16.6	3.9	1.08	2.9
5	3B:27	375.999	432.587	0	3B	26588.338	27	49699.4	5.1	6.2	0.98	1.3
6	3F:66	379.575	440.712	999.121	3F	27336.898	66	50021.4	6.9	4.9	0.96	1.7
7	E2:39	441.116	376.161	532.977	E2	23196.410	39	49773.3	9.7	2.6	0.70	2.7

前述のとおり、本実験で対象となったエネルギー領域の Gd 準位の特徴は、レーザー光のパルス幅に比べてかなり短寿命のエネルギー準位が多く存在することである。寿命が 10 ns 以下の準位では、レーザーパルスの照射中でも無視できない量の原子が脱励起してしまううえ、レーザーの発振ジッターが数 ns だとしても、それによってイオン信号が大きく変動して分析測定に影響を及ぼす。このため、表 3.5-5 に示した第一励起状態のうちの半数以上が、そもそも R-SNMS のための電離スキームとしては不適当な準位と考えられる。

また、Ti:Sa レーザーでは 400 nm 付近の波長は比較的容易に発振させられる波長領域であるが、本分光実験で使用した色素レーザーでは、少なくともエタノール溶媒では発振させるのが難しい領域である。このため、今回の実験では 385~430 nm の波長領域が調べられていない。これが、Nd に比べてスキーム断面積の大きなスキームの数が少ない 1 つの理由かも知れない。Gd のより完全なスキーム探索のためには、この波長域の測定も今後必要と思われる。いずれにしても、表 3.5.8 に示すように、J 値が 5 や 6 の第一励起準位を経由するスキームで効率の良いスキームが得られており、これらは核種組成比に対する odd-even 効果の影響も小さいと期待される。

(6) 結論

Gd の R-SNMS に利用できる 2 波長 2 段階イオン化スキームを開発するため共鳴イオン化分光実験を行った。基底状態及び 3 つの準安定状態の Gd 原子が共鳴吸収する約 25 個の第一励起状態から電離スペクトルを測定し、効率の高い電離遷移を探索した。その結果、これまでに報告されたことのない 80 個以上の奇パリティ自動電離準位を同定した。選ばれた効率の高い幾つかの電離遷移については、電離光強度に対するイオン信号の飽和を観測して飽和強度を決定した。これにより、電離効率が高く、レーザーのパルス長や発振ジッターの影響を受けにくく、odd-even 効果の現れにくい 2 波長 2 段階スキームで、Ti:Sa レーザーの発振波長域に適合するスキームを見出すことができた。

参考文献

- [1] H. Hidaka, M. Ebihara, S. Yoneda, Isotopic study of neutron capture effect on Sm and Gd in chondrites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 180(1-2), 2000, pp.29-37.
- [2] H. Hidaka, M. Ebihara, S. Yoneda, Neutron capture effects on samarium, europium, and gadolinium in Apollo 15 deep drill-core samples, *Meteorit. Planet. Sci.*, 35(3), 2000, pp.581-589.
- [3] H. Hidaka, M. Ebihara, S. Yoneda, High fluences of neutrons determined from Sm and Gd isotopic compositions in aubrites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 173(1-2), 1999, pp.41-51.

- [4] J. Avila, T. Ireland, M. Lugaro, F. Gyngard, A. Karakas, Gadolinium and dysprosium isotopic compositions in stardust SiC grains from the Murchison meteorite. 79th Annual Meeting of the Meteoritical Society, 2016.
- [5] P. Kuroda, Isotopic composition of gadolinium in meteorites, *Geochem. J.* 13(6), 1979, pp.281–285.
- [6] J. Dumazert, R. Coulon, Q. Lecomte, G. Bertrand, Hamel, Gadolinium for neutron detection in current nuclear instrumentation research: A review, *M. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 882, 2018, pp.53–68.
- [7] M. Oettingen, Cetnar, Validation of gadolinium burnout using pwr benchmark specification, *J. Nucl. Eng. Des.*, Vol.273, 2014, pp.359–366.
- [8] J.S. Kim, Y.S. Jeon, S.D. Park, Y.J. Park, Y.K. Ha, K. Song, Determination of Uranium, Plutonium, Neodymium, Gadolinium and Their Isotopes in $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ Spent Nuclear Fuels, *Asian J. Chem.* 24(7), 2012, 3274.
- [9] J.M.B. Moreno, J.I.G. Alonso, P. Arbore, G. Nicolaou, L. Koch, Characterization of Spent Nuclear Fuels by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 11(10), 1996, pp.929–935.
- [10] R. Brennetot, A.L. Becquet, H. Isnard, C. Caussignac, D. Vailhen, F. Chartier, Optimisation of the operating conditions of a MC-ICP-MS for the isotopic analysis of gadolinium in spent nuclear fuel using experimental designs, *J. Anal. At. Spectrom.* 20(6), 2005, pp.500–507.
- [11] J.L.A. Shih, R. Brugger, Gadolinium as a neutron capture therapy agent, *M. Med. Phys.* 19(3), 1992, pp.733–744.
- [12] L. Štefaničková, S. Lacombe, D. Salado, E. Porcel, E. Pagačová, O. Tillement, F. Lux, D. Depes, S. Kozubek, M. Falk, Effect of gadolinium-based nanoparticles on nuclear DNA damage and repair in glioblastoma tumor cells, *J. Nanobiotechnol.* 14(1), 2016, p.63.
- [13] N.S. Hosmane, J.A. Maguire, Y. Zhu, Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment; World Scientific, 2012.
- [14] P. Mowat, A. Mignot, W. Rima, F. Lux, O. Tillement, C. Roulin, M. Dutreix, D. Bechet, S. Huger, L. Humbert, et al. In vitro radiosensitizing effects of ultrasmall gadolinium-based particles on tumour cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11(9), 2011, pp.7833–7839.
- [15] G. De Stasio, P. Casalbore, R. Pallini, B. Gilbert, F. Sanita, M.T. Ciotti, G. Rosi, A. Festinesi, L.M. Larocca, A. Rinelli, Gadolinium in Human Glioblastoma Cells for Gadolinium Neutron Capture Therapy, *Cancer Res.* 61(10), 2001, pp.4272–4277.
- [16] B. Hofmann, C. Fischer, R. Lawaczeck, J. Platzek, W. Semmler, Gadolinium Neutron Capture Therapy (GdNCT) of Melanoma Cells and Solid Tumors With the Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent Gadobutrol, *Invest. Radiol.* 34(2), 1999, pp.126–133.
- [17] G.A. Jr. Miller, N.E. Hertel, B.W. Wehring, J.L. Horton, Gadolinium neutron capture therapy, *Nucl. Technol.* 103(3), 1993, pp.320–331.

- [18] R. Brugger, Shih, Evaluation of gadolinium-157 as a neutron capture therapy agent, *J. Strahlenther. Onkol*, 165(2/3), 1989, pp.153–156.
- [19] T. Goorley, R. Zamenhof, H. Nikjoo, Calculated DNA damage from gadolinium Auger electrons and relation to dose distributions in a head phantom, *Int. J. Radiat. Biol*, 80(11–12), 2004, pp.933–940.
- [20] T.H. Darrah, J.J. Prutsman-Pfeiffer, R.J. Poreda, M.E. Campbell, P.V. Hauschka, R.E. Hannigan, Incorporation of excess gadolinium into human bone from medical contrast agents, *Metallomics* 1(6), 2009, pp.479–488.
- [21] N. Kamaly, J.A. Pugh, T.L. Kalber, J. Bunch, A.D. Miller, C.W. McLeod, J.D. Bell, Imaging of Gadolinium Spatial Distribution in Tumor Tissue by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Mol. Imaging. Biol*, 12(4), 2010, pp.361–366.
- [22] P. Caravan, Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium-based MRI contrast agents, *Chem. Soc. Rev*, 35(6), 2006, pp.512–523.
- [23] H.J. Weinmann, R.C. Brasch, W.R. Press, G.E. Wesbey, Characteristics of gadolinium-DTPA complex: a potential NMR contrast agent, *AJR, Am. J. Roentgenol*, 142(3), 1984, pp.619–624.
- [24] D. Bufalino, N. Cerullo, V. Colli, G. Gambarini, G. Rosi, Gadolinium dosimetry, a problematic issue in the neutron capture therapy. Comparison between experiments and computational simulations, *J. Phys.: Conf. Ser.* 41, 2006, p.195.
- [25] A. Knappe, P. Möller, P. Dulski, A. Pekdeger, Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany, *Chem. Erde* 65(2), 2005, pp.167–189.
- [26] S. Kulaksız, M. Bau, Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities, *Appl. Geochem.* 26(11), 2011, pp.1877–1885.
- [27] K. Blaum, C. Geppert, W. Schreiber, J. Hengstler, P. Müller, W. Nörtershäuser, K. Wendt, B. Bushaw, Trace determination of gadolinium in biomedical samples by diode laser-based multi-step resonance ionization mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 372(7–8), 2002, pp.759–765.
- [28] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team (2023), NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.11), [online]:
<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (参照：令和6年4月17日)。
- [29] M. Miyabe, M. Oba, I. Wakaida, Analysis of the even-parity Rydberg series of Gd I to determine its ionization potential and isotope shift, *J. Phys B* 31, 1998, pp.4559–4571.
- [30] K.A. Den Hartig, K.A. Bilty, J.E. Lawler, Radiative lifetimes of neutral gadolinium, *J. Phys. B* 44, 2011, 055001.
- [31] 小倉 浩一, 有沢 孝, 柴田 猛順, レーザー共鳴イオン化で測定した Gd の電離スペクトル J 依存性 (受託研究), *JAERI-M* 91-221, (1992), 16p.
<https://doi.org/10.11484/jaeri-m-91-221>

3.5.4 まとめ【令和5年度】

(1) ネオジム原子の共鳴イオン化分光

Nd の 2 波長 2 段階イオン化スキームを開発するため、共鳴イオン化分光実験を行った。基底状態の Nd 原子が共鳴吸収する 25 個の第一励起状態から、 1000 cm^{-1} (20 nm) 以上の広い範囲にわたって電離スペクトルを測定し、効率の高い電離遷移を探索した。その結果、これまでに報告されたことのない 120 個以上の偶パリティ自動電離準位を同定した。選ばれた効率の高い幾つかの電離遷移については、電離光強度に対するイオン信号の飽和を観測して飽和強度を決定した。これにより、電離効率が高く、電場の影響を受けにくく、多光子イオン化による非共鳴イオン化信号の混入が少なく、Ti:Sa レーザーの発振波長域に適合する 2 波長 2 段階イオン化スキームとして、1 段目波長が 434.3486 nm (air) (第一励起準位: 23016.512 cm^{-1}) で、電離波長が 458.487 nm (air) (自動電離準位: 44820.8 cm^{-1}) の 2 段階スキームが最も有望であることを見出した。

(2) ガドリニウム原子の共鳴イオン化分光

Gd の R-SNMS に利用できる 2 波長 2 段階イオン化スキームを開発するため共鳴イオン化分光実験を行った。基底状態及び 3 つの準安定状態の Gd 原子が共鳴吸収する約 25 個の第一励起状態から電離スペクトルを測定し、効率の高い電離遷移を探索した。その結果、これまでに報告されたことのない 80 個以上の奇パリティ自動電離準位を同定した。選ばれた効率の高い幾つかの電離遷移については、電離光強度に対するイオン信号の飽和を観測して飽和強度を決定した。これにより、電離効率が高く、レーザーのパルス長や発振ジッターの影響を受けにくく、odd-even 効果の現れにくい 2 波長 2 段階スキームで、Ti:Sa レーザーの発振波長域に適合するスキームを見出すことができた。

3.6 研究推進

3.6.1 令和4年度までの実施内容及び成果の概要【令和3年度～令和4年度】

研究代表者のもとで再委託先である名古屋大学、東京電力 HD、連携帰化の JAEA 大洗研究所、JAEA・CLADS との連携を密にして研究を進めた。定期的に各機関の代表者を集めて開発者会議を実施した。また、大学院生とともに JAEA 大洗研究所を訪問し、施設見学や技術指導を実施した。JAEA 大洗研究所からも工学院大学へ来訪があり、オペレーショントレーニングを実施した。

3.6.2 令和5年度の実施内容及び成果【令和5年度】

研究代表者のもとで再委託先である名古屋大学、東京電力 HD、連携機関の JAEA 大洗研究所、JAEA・CLADS との連携を密にして研究を進めた。令和5年5月24日、9月8日、令和6年2月29日に開発者会議を実施した。令和5年9月9日に関しては、名古屋大学富田研究室の見学会も併せて実施した。

RIMS workshop 2024 (<https://indico.cern.ch/event/1338666/>) において日本側のホストを担当し、工学院大学坂本研究室、JAEA 大洗研究所 FMF、名古屋大学富田研究室の見学会を実施し、海外の研究者に向けても成果の情報発信を行った。

4. 結言

固体局所の同位体に関する情報を正確に分析することができる方法の開発と廃炉への適用を本研究において進めてきた。特に実用性を重視し、エンドユーザーが容易に使える装置であること意識し、極めて高いユーザビリティを達成することができた。また、開発した技術・装置を JAEA 大洗研究所へ導入し、実際のホット試料分析に適用することにも成功した。特にホット試料中の目に見えない微粒子 1 つから U や Cs を検出でき、イメージングに成功したことは、今後の廃炉において極めて意義高い成果だと認識している。しかしながら、本当の意味での実用化には引き続き分析を重ね、現場からの様々なニーズに対して常に装置をアップロードしていく必要がある。本装置がデブリ取り出しのための分析に役立つように、本研究終了後も引き続き整備を進めたいと考えている。

This is a blank page.

