

レーザーを用いた水中Gd³⁺イオン発光 分光と可搬型濃度モニターへの応用

日本原子力研究開発機構^A,
東京大学大学院工学系研究科^B,
東京大学宇宙線研究所^C

岩田 圭弘^{A,B}

関谷洋之^C, 伊藤主税^A

「第9回極低放射能技術」研究会
Zoom(オンライン) 2024/02/07 (Wed.)

Outline

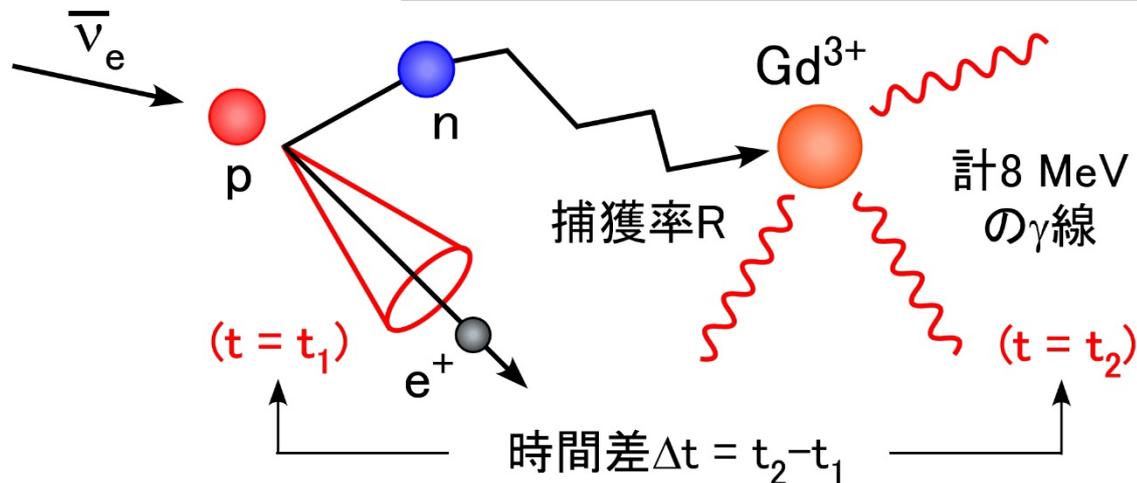
- **SK-Gd実験におけるGd³⁺発光BGの可能性**
 - * 宇宙線ミュオン起因の波長312 nm発光
- **レーザー誘起発光を用いた水中Gd³⁺発光分光**
 - * 陰イオンの影響、励起スペクトル、キャリブレーション
 - * SK-GdにおけるGd³⁺発光起因BGの概算
- **可搬型Gd濃度モニターへの応用**
 - * 可搬型レーザー光源(固定波長266 nm)
 - * Gd³⁺発光のファイバー伝送
- **まとめ、今後の予定**

SK-Gd実験におけるGd³⁺イオン発光

- 宇宙線 μ^\pm 起因のチェレンコフ光 ($\lambda < 300$ nm) が Gd³⁺を励起 \Rightarrow 長寿命 ($\tau \sim$ ms) の波長312 nm発光
- PMT有感波長域に含まれ、Gd起源のため除去できない
- BG評価: 吸収率、発光/吸収比、発光寿命が必要

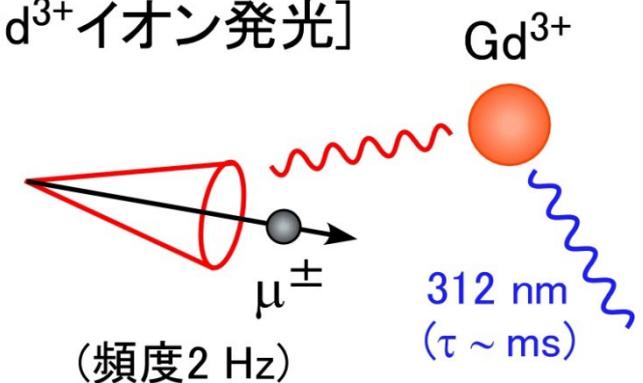
[遅延同時計測]

R = 50%, $\Delta t \sim 120 \mu\text{s}$ [0.01% Gd]
R = 75%, $\Delta t \sim 60 \mu\text{s}$ [0.03% Gd, 現状]
R = 90%, $\Delta t \sim 20 \mu\text{s}$ [0.1% Gd, 最終目標]



2022年6-7月に
Gd濃度0.01 \rightarrow 0.03%

[Gd³⁺イオン発光]



水中のGd³⁺発光について

- ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ の312 nm発光と、水分子のOH振動への緩和(クエンチ)が競合:
 $1/T_{\text{obs}} = 1/T_{\text{rad}} + 1/T_{\text{OH}}$ (T_{obs} : 観測寿命)

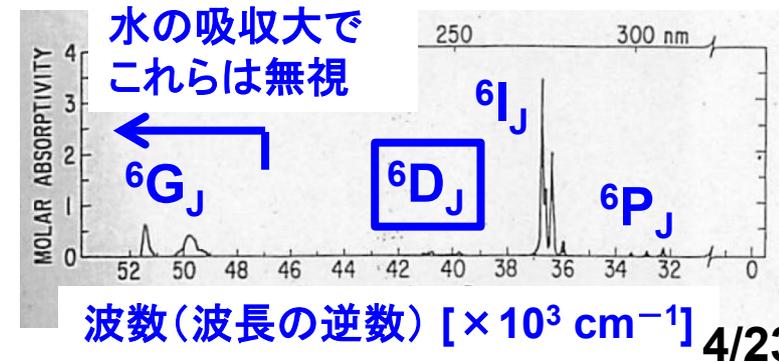
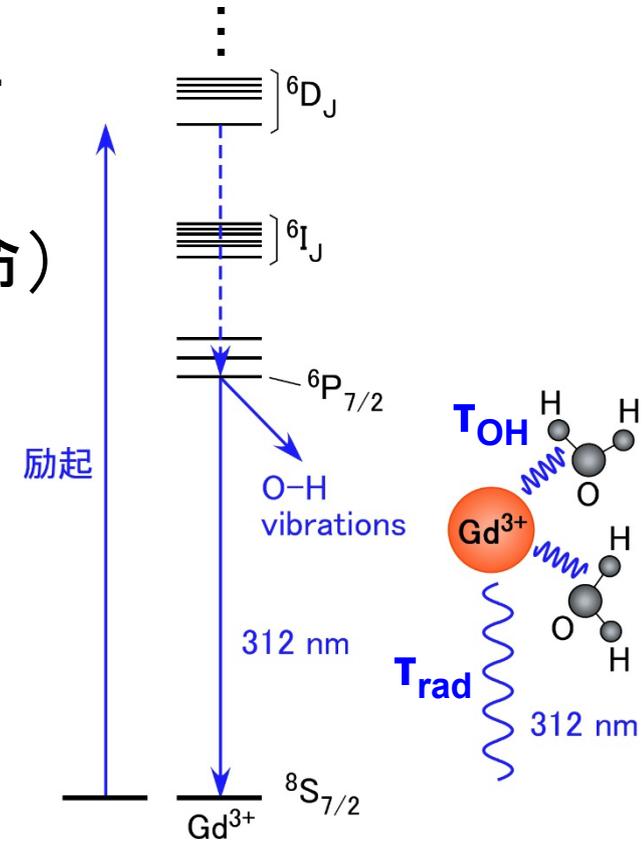
- 吸収率: モル吸光係数 ϵ [$M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
 \Rightarrow 共鳴 (${}^6P_J, {}^6I_J, {}^6D_J$) での ϵ 値は文献あるが^[1,2]、半値幅及び非共鳴での ϵ 値は文献なし

- 発光/吸収比 ($= T_{\text{obs}}/T_{\text{rad}}$)、発光寿命 T_{obs}

$\Rightarrow T_{\text{rad}} = 10.9 \text{ ms}$ (計算値)^[1]

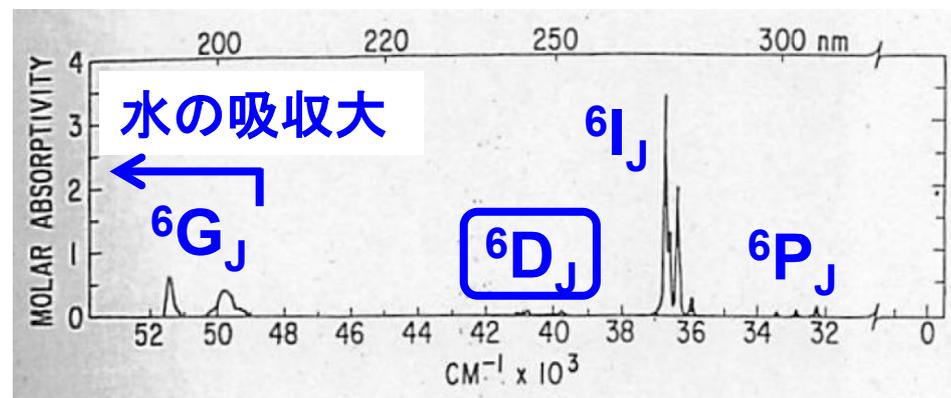
$T_{\text{obs}} = 2.3 \text{ ms}$ ^[3], 1.48 ms ^[4]

(ともに過塩素酸中の値で硫酸Gd aq.のデータなし)



評価に必要なGd³⁺発光データ

- 吸収率: モル吸光係数 ϵ の波長依存性
⇒ 共鳴 (6P_J , 6I_J , 6D_J) での半値幅、非共鳴での値
- 発光/吸収比 ($= \tau_{\text{obs}}/\tau_{\text{rad}}$)、発光寿命 τ_{obs}
⇒ $\tau_{\text{rad}} = 10.9 \text{ ms}$ (計算値) のみ → この値を利用
 $\tau_{\text{obs}} = 2.3 \text{ ms}, 1.48 \text{ ms}$ (過塩素酸) → 硫酸aq.での値
- 分光測定の内容
 - ①陰イオンの影響 (266 nm): SO_4^{2-} , NO_3^- 濃度 vs. τ_{obs}
 - ② 6D_J 付近 (245-255 nm) の励起スペクトル
→ 共鳴の半値幅、非共鳴 ϵ 、 τ_{obs}



⇒ SK-GdにおけるBG概算

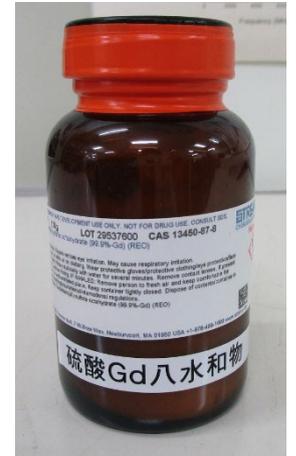
波数(波長の逆数) [$\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$] 5/23

Gd試料

- 硫酸Gd \cdot 8H₂O(和光純薬93-6407)を超純水に溶かしてGd重量濃度を0.01, 0.03, 0.1%に調製
⇒ 0.1% Gdで0.006374 mol/l

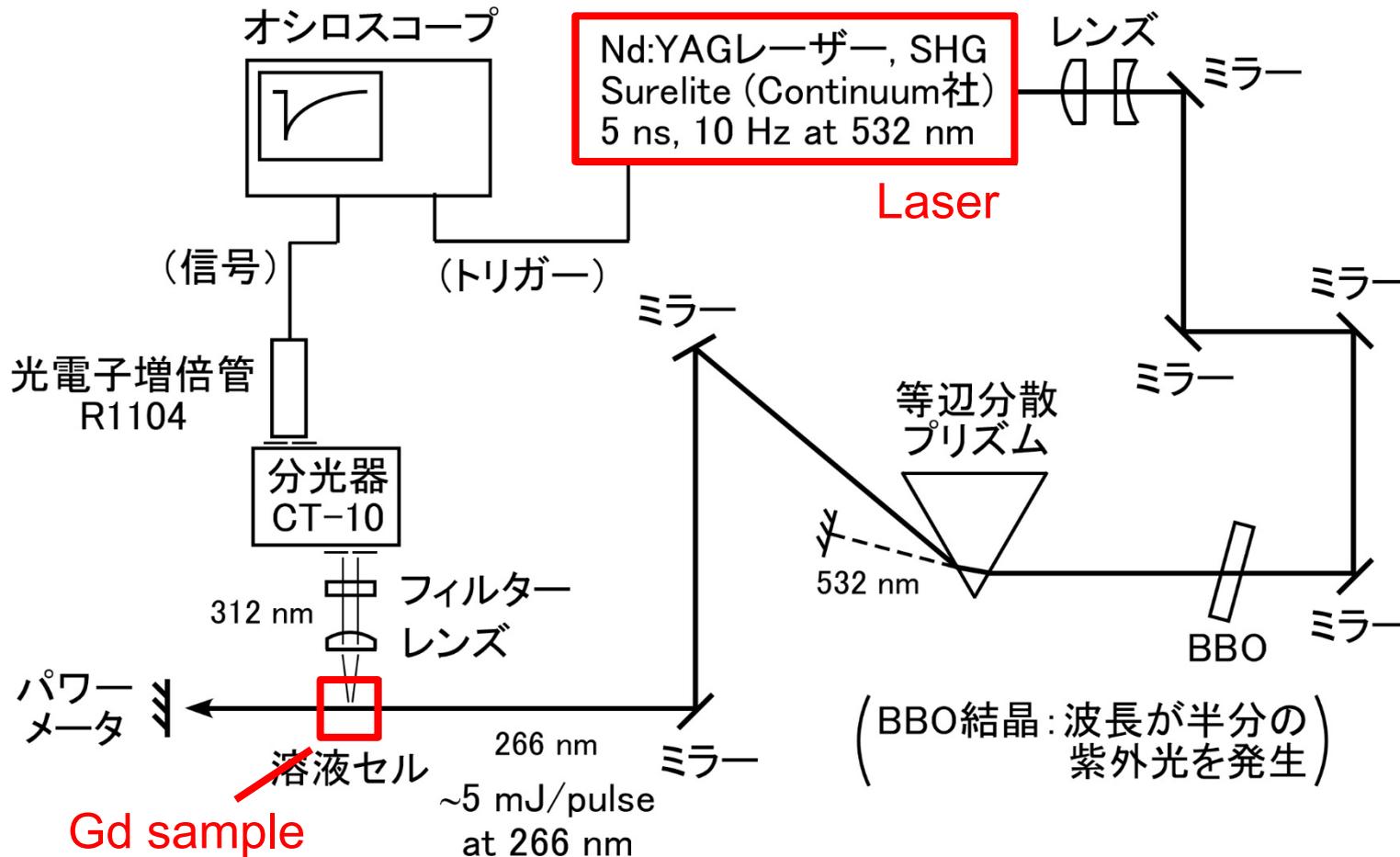
以下は、①陰イオンの影響評価用

- SO₄²⁻濃度依存性の測定では、市販の硫酸Csを追加し、Gdのモル濃度が0.1% Gd相当、SO₄²⁻のモル濃度が0.5, 1.0, 2.0 mol/l で調製
- NO₃⁻濃度依存性の測定では、市販のGd標準液(1,000 ppm Gd in 1 mol/l 硝酸)を微量追加し、NO₃⁻のモル濃度が10⁻⁶, 10⁻⁵, 10⁻⁴ mol/l で調製



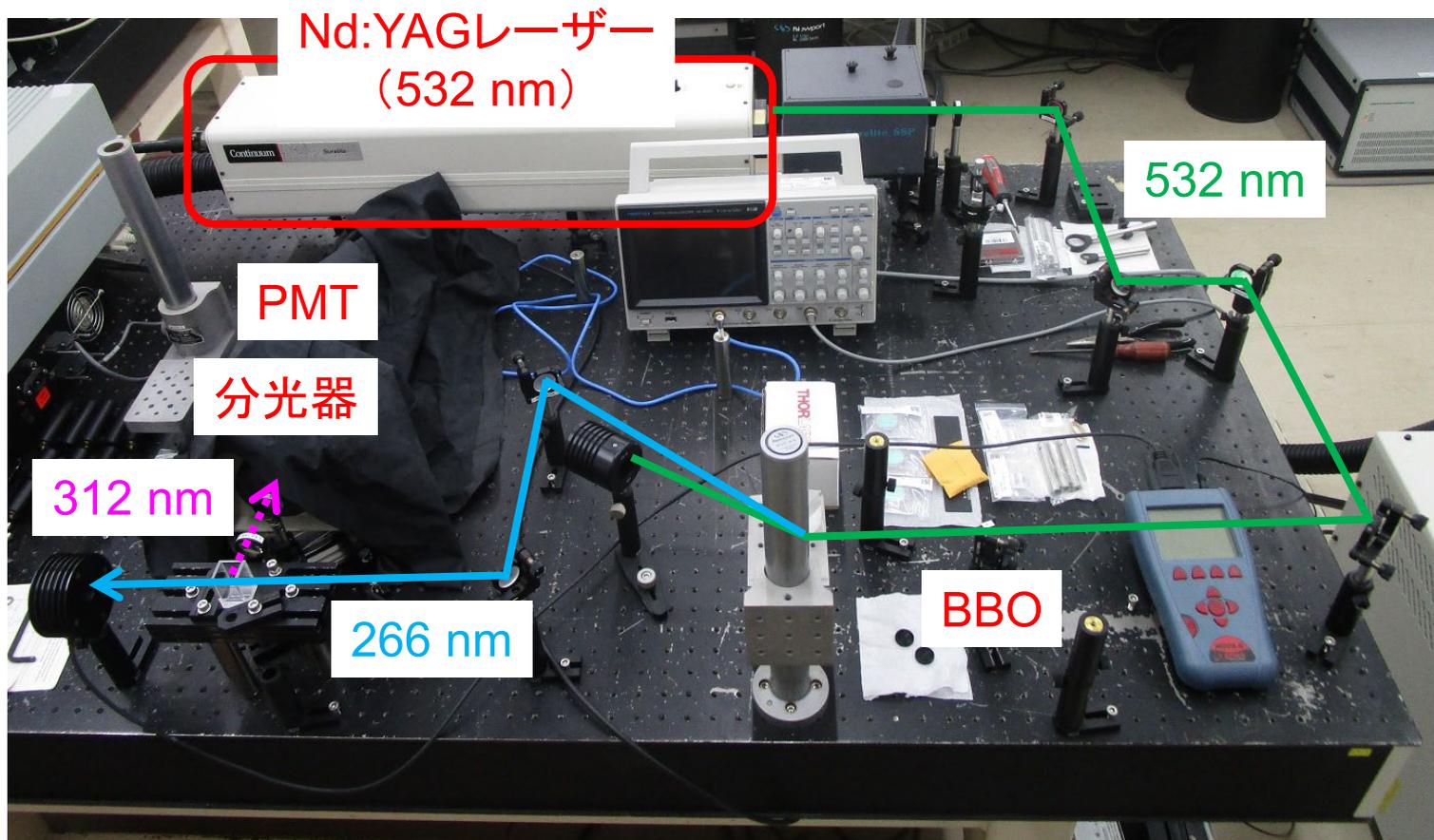
①測定セットアップ(陰イオンの影響)

- 266 nm励起 \Rightarrow 312 nm発光をフィルター・分光器で波長分離し、PMT信号をオシロで観測



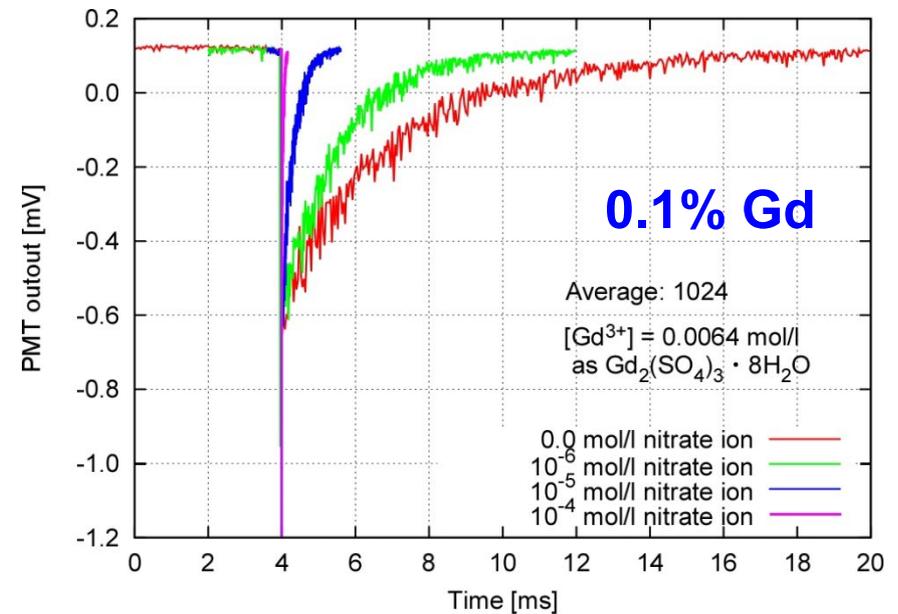
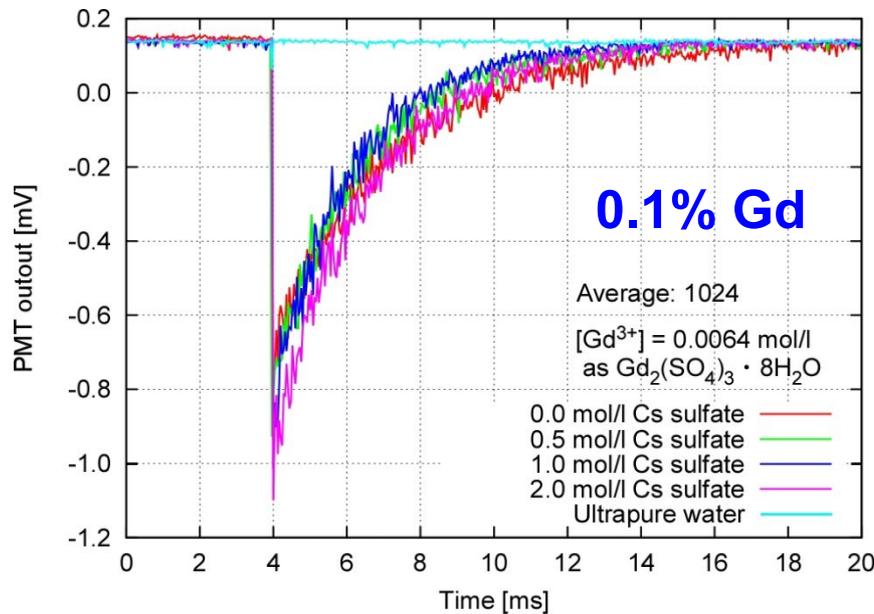
①測定セットアップ(陰イオンの影響)

- 266 nm励起 \Rightarrow 312 nm発光をフィルター・分光器で波長分離し、PMT信号をオシロで観測



① SO_4^{2-} , NO_3^- イオンによる影響 (0.1% Gd)

- SO_4^{2-} によるクエンチングはほぼ無視でき、寿命 $\sim 2\text{-}3\text{ ms}$
- NO_3^- は、 $\sim 10^{-7}\text{ mol/l}$ ($\sim 6\text{ ppb}$) から Gd^{3+} 発光寿命に影響
 \Rightarrow 水道水に溶かすと発光寿命 $\sim 100\text{ }\mu\text{s}$ 文献[5]と同様
 ($[\text{NO}_3^-]$ 相当 $\sim 10^{-5}\text{ mol/l} \sim \text{mg/l} < \text{基準値 } 10\text{ mg/l}$)

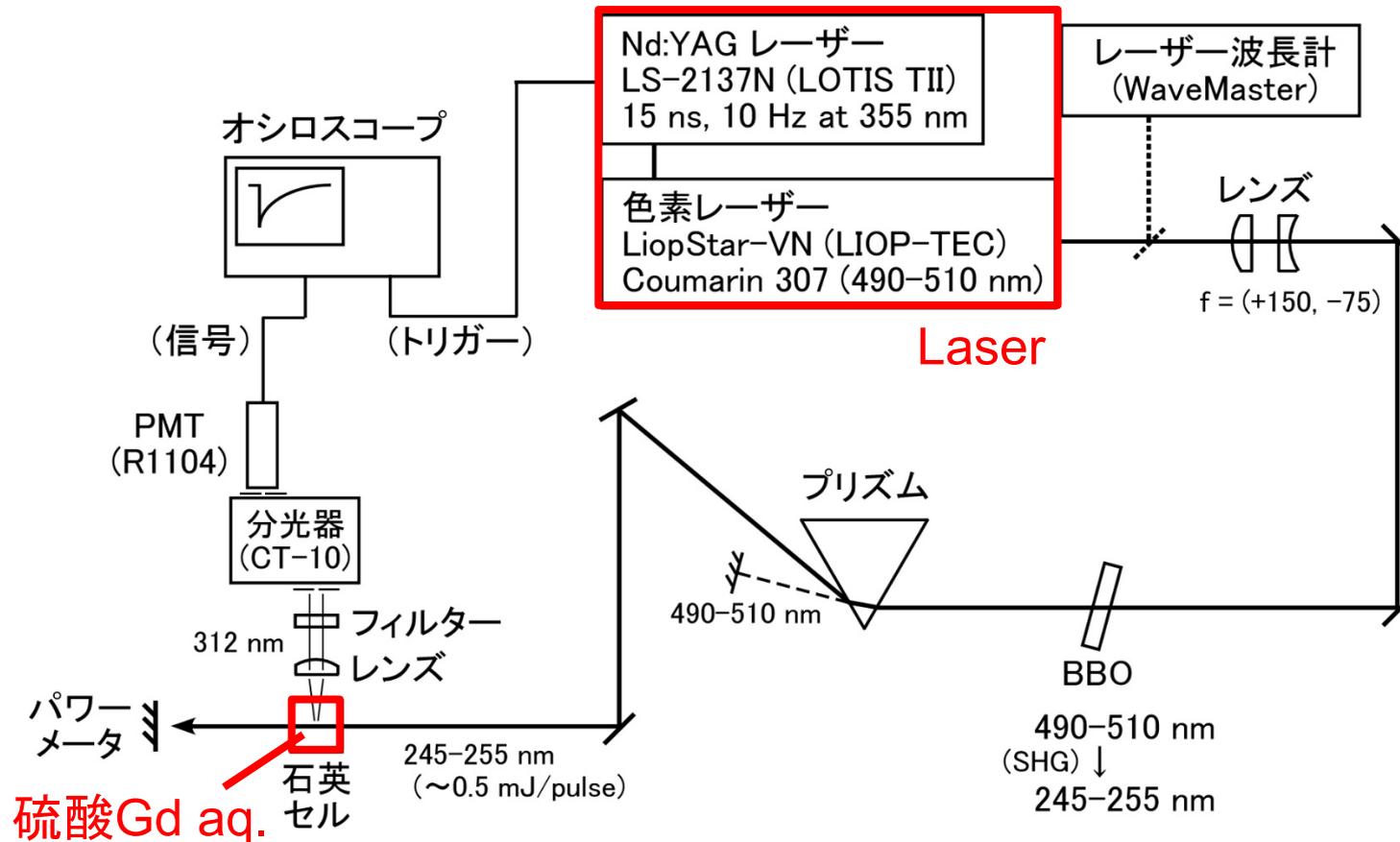


SO_4^{2-} による影響 (0.0-2.0 mol/l)

NO_3^- による影響 (10^{-6} - 10^{-4} mol/l)

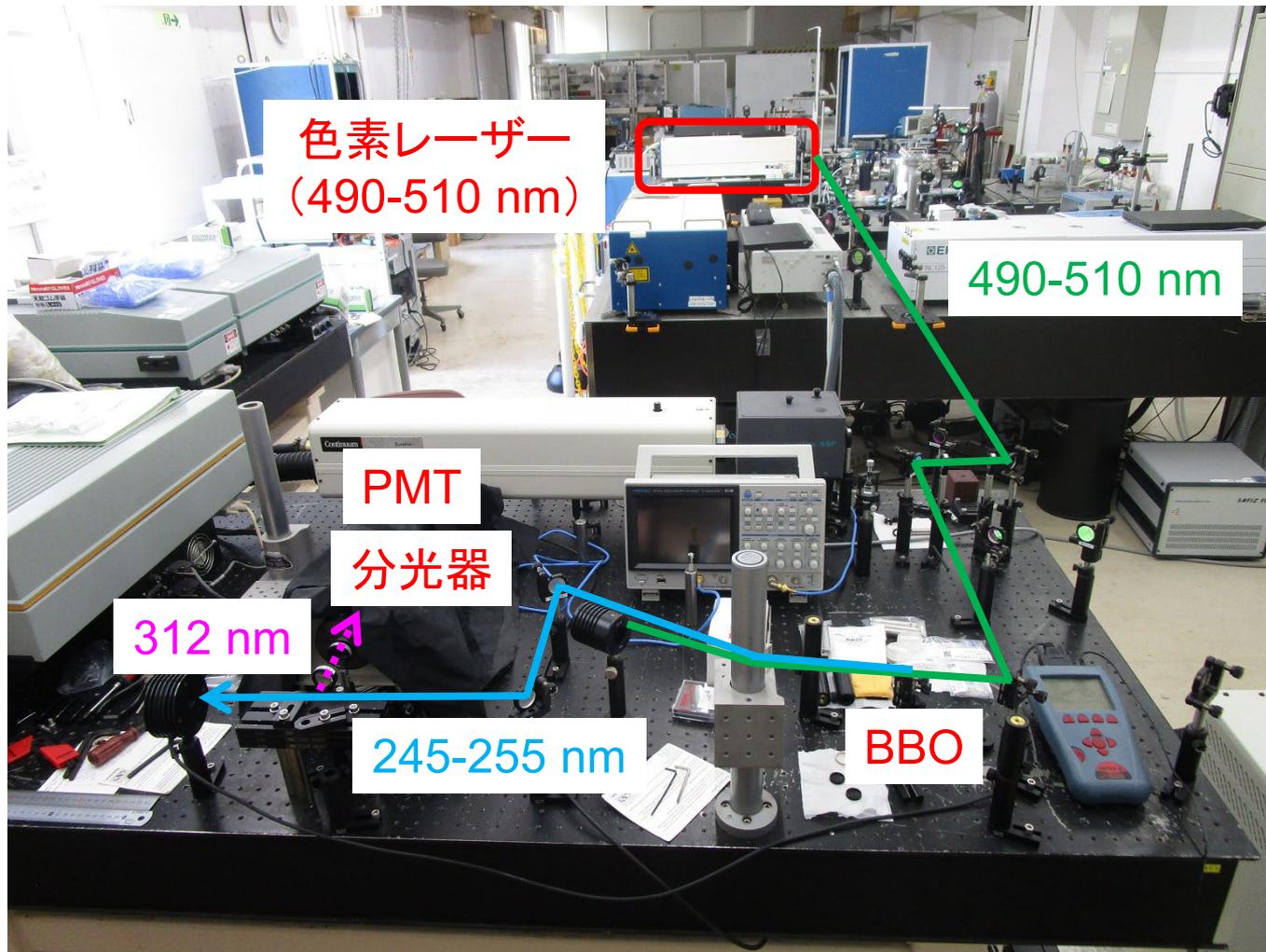
②測定セットアップ(励起スペクトル)

- 励起波長245-255 nmで、 Gd^{3+} の 6D_J 準位をターゲット
- レーザー線幅: $<0.1 \text{ cm}^{-1}$ (0.0006 nm at 250 nm)
- 波長計Accuracy: 0.005 nm



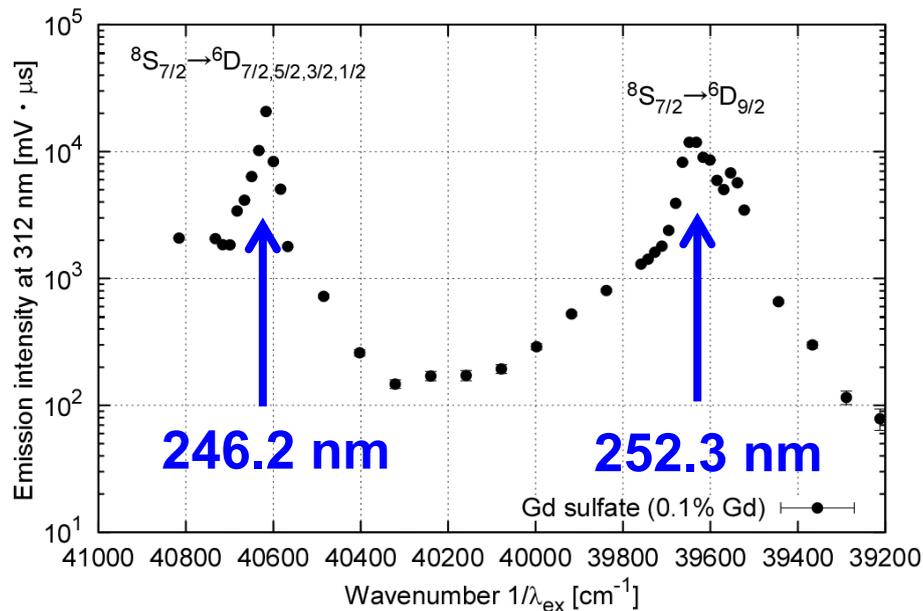
②測定セットアップ(励起スペクトル)

- BBO結晶 : 490-510 nm \rightarrow 245-255 nm

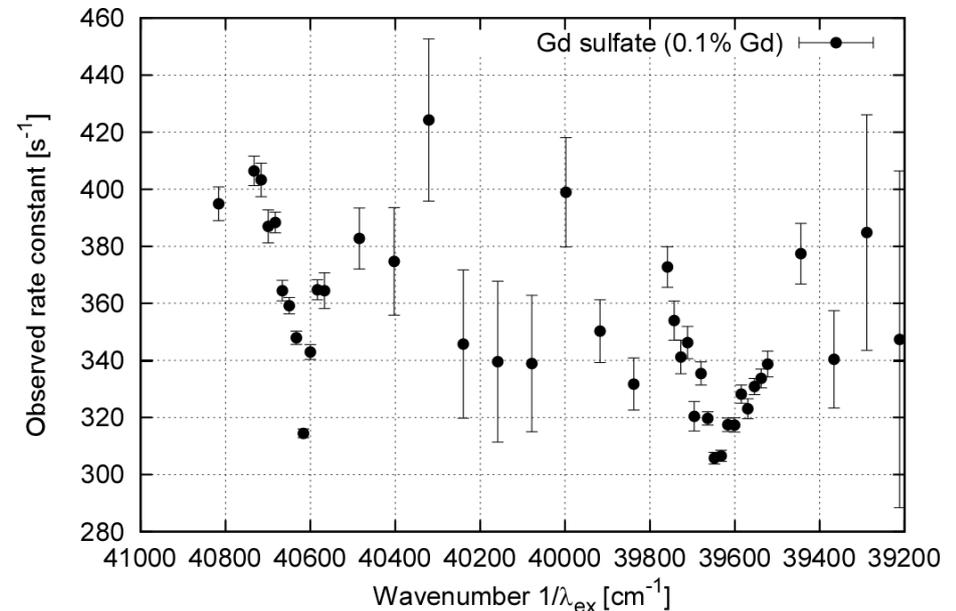


②励起スペクトル(0.1% Gd)

- 0.1% Gd、励起波長245-255 nmで312 nm発光観測
 $f(t) = a \cdot \exp(-(t-t_0)/\tau) + c$ fit \Rightarrow 発光量 $|a|\tau$ & レート $1/\tau$
- (左) 共鳴でのスペクトル幅 (FWHM) $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$
 共鳴で発光量2桁増加 \Rightarrow 非共鳴 $\epsilon \sim 0.001 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- (右) 寿命 $\tau \sim 3 \text{ ms}$ 程度で波長依存無し ($< 312 \text{ nm}$ で一定とする)



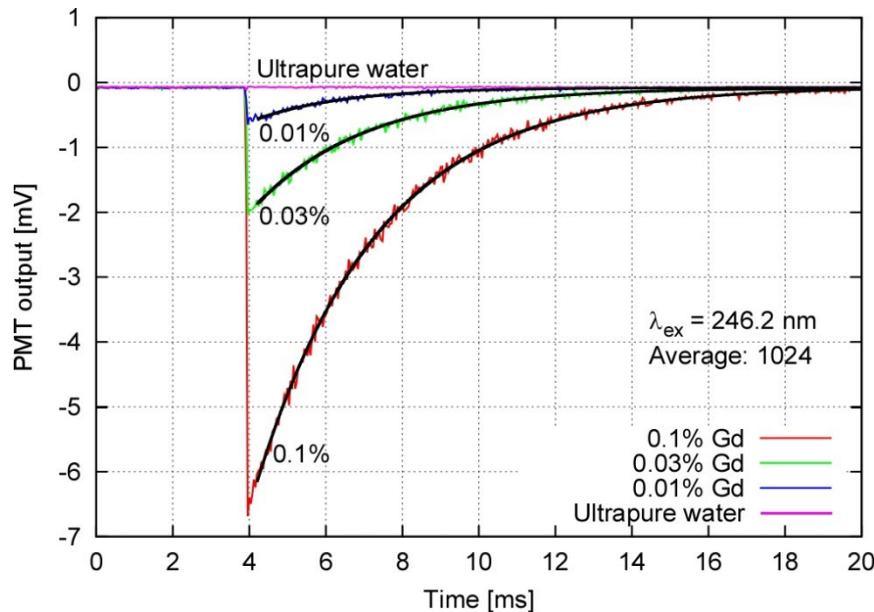
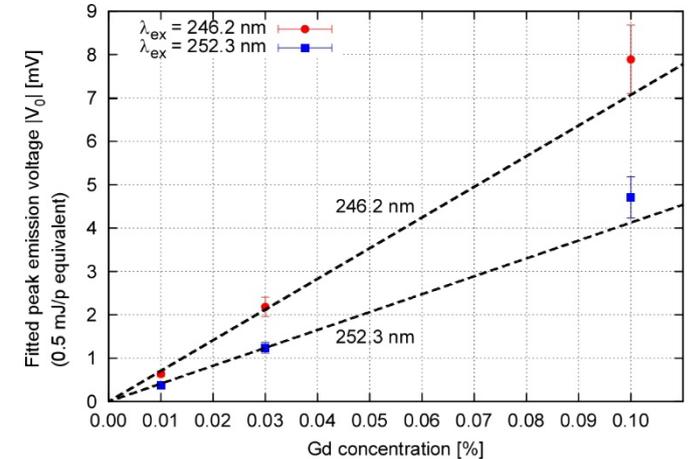
発光量の励起波数依存性



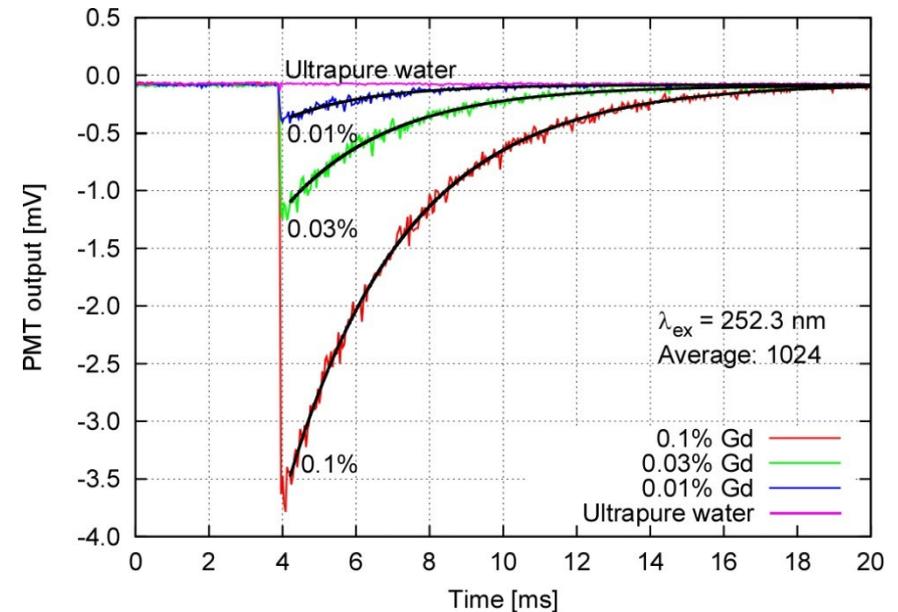
レートの励起波数依存性

②0.01–0.1% Gdで、Gd³⁺発光のオシロ波形

- 共鳴波長では、0.01%でも観測可
- 試料中の不純物が観測寿命 τ_{obs} の系統誤差要因となりうるため、キャリブレーション縦軸は発光量 $|a| \cdot \tau_{\text{obs}}$ よりピーク電圧 $|a|$ が良い[6]



励起波長246.2 nm



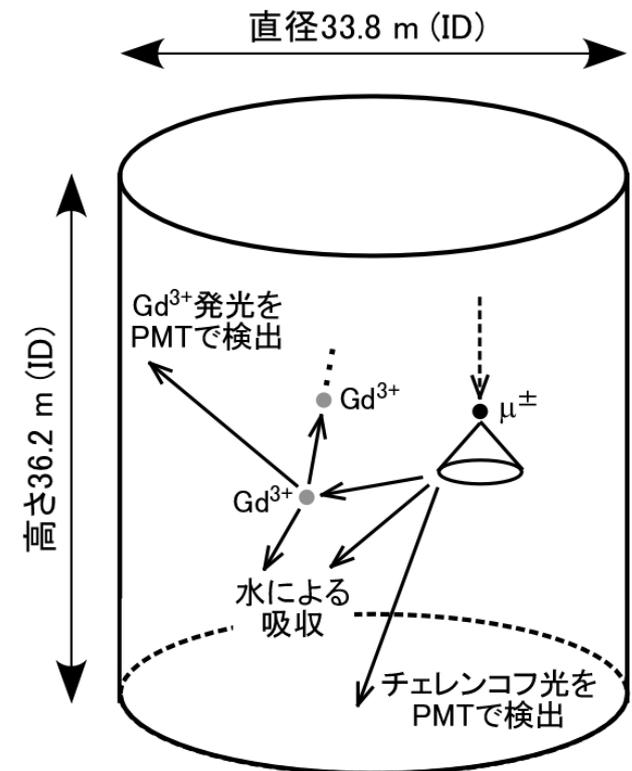
励起波長252.3 nm

シミュレーション概要

- SKのInner Detector (ID)で、水及びGd³⁺の吸収を考慮

水タンク	・直径33.8 m、高さ36.2 m (ID) [7]
Cherenkov	・生成位置はタンク内一様
	・鉛直下向きに対して、 $\theta = \cos^{-1}(1/1.33)$
	・波数12500-50000 cm ⁻¹ で一様(200-800 nmで $\propto 1/\lambda^2$)
水の吸収長	・文献値 [8] → 次頁
Gd濃度	・0.01%, 0.03%, 0.1%の3通り
Gd ³⁺ の吸光度	・別表のとおり → 次頁
Gd ³⁺ 発光	・Gd ³⁺ 吸収後、発光は ⁶ P _{7/2} → ⁸ S _{7/2} の312 nmのみ
	・ $\tau_{\text{rad}} = 10.9$ msとし、 $\tau_{\text{obs}} = 1, 3, 10$ msの3通り
検出条件	・Cherenkovは水・Gd ³⁺ に吸収されずタンク壁面に到達
	・Gd ³⁺ 発光はCherenkovがGd ³⁺ に吸収されて発光したものが、水に吸収されずO-Hクエンチもせず壁面に到達 (Gd ³⁺ による再吸収も考慮)
PMT量子効率	・SKデータ [7]
規格化	・Cherenkov光の検出量を10 ⁵ peとして、Gd ³⁺ 発光の検出量を規格化 [7], [9]

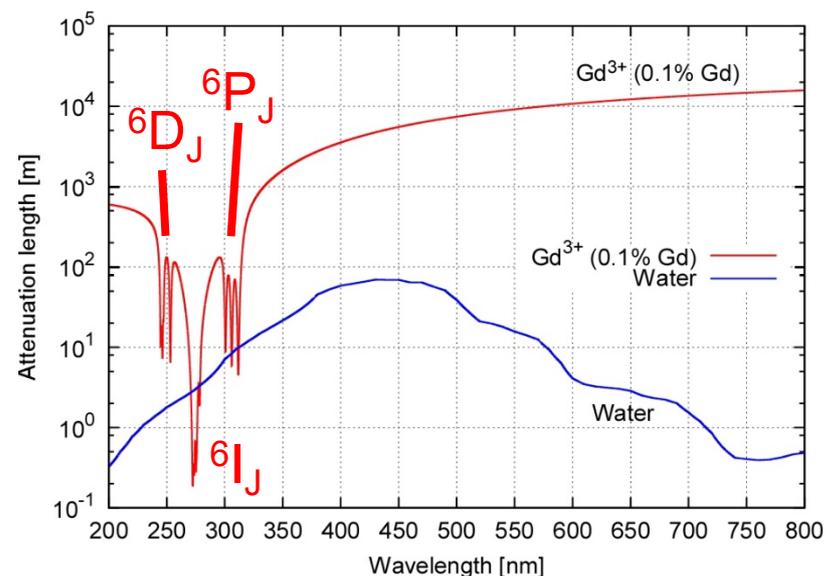
水の吸収 & PMT感度を考慮



Gd³⁺分光データと減衰長

- 波長200-800 nmの範囲で、Gd³⁺は⁶P_J, ⁶I_J, ⁶D_Jを考慮

Level	Energy	Molar attenuation coefficient ϵ	FWHM
	[cm ⁻¹]	[M ⁻¹ · cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
⁶ P _{3/2}	33262	0.15 × 4/8 = 0.075	100
⁶ P _{5/2}	32680	0.15 × 6/8 = 0.1125	
⁶ P _{7/2}	32084	0.15	
⁶ I _{7/2}	35920	0.29	
⁶ I _{9/2}	36258	0.92	
⁶ I _{11/2}	36536	1.38	
⁶ I _{13/2}	36576	1.22	
⁶ I _{15/2}	36710	3.41	
⁶ I _{17/2}	36337	2.00	
⁶ D _{1/2}	40444	0.1 × 2/10 = 0.02	
⁶ D _{3/2}	40694	0.1 × 4/10 = 0.04	
⁶ D _{5/2}	40857	0.1 × 6/10 = 0.06	
⁶ D _{7/2}	40599	0.1 × 8/10 = 0.08	
⁶ D _{9/2}	39508	0.1	
DC	32084-50000	0.001	---

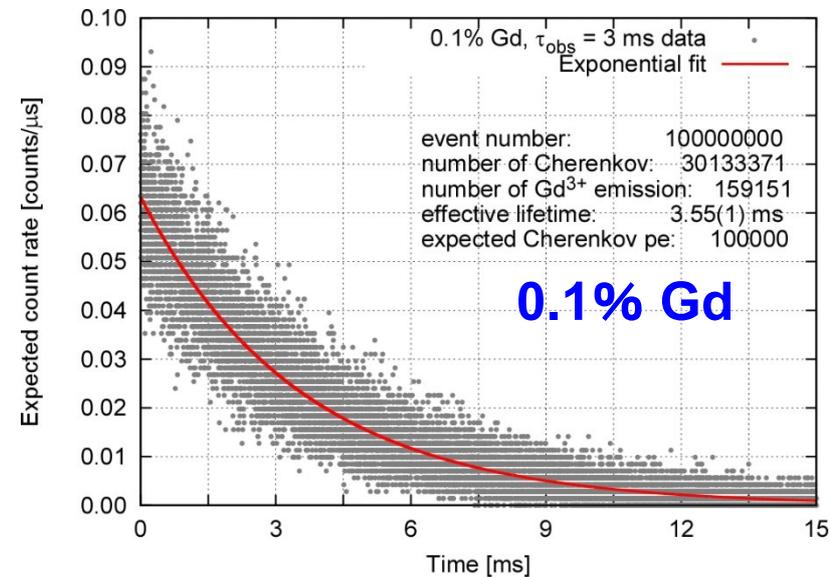
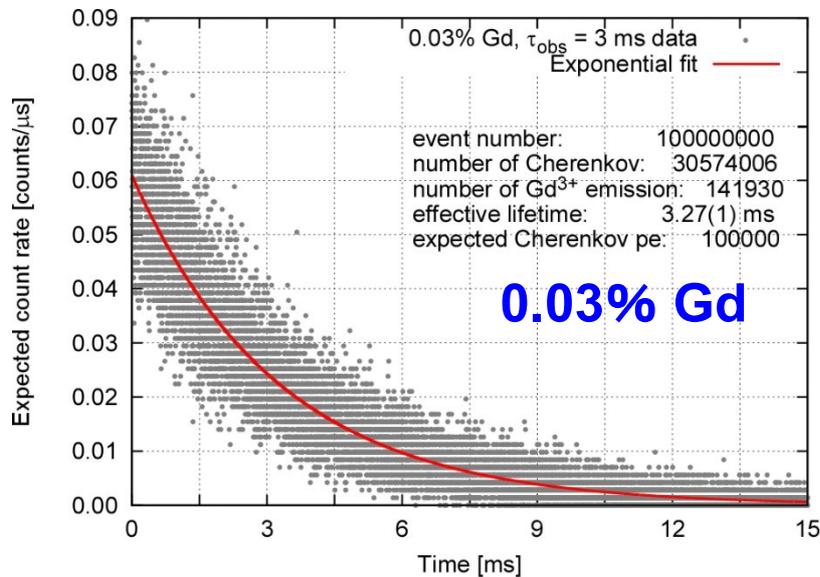
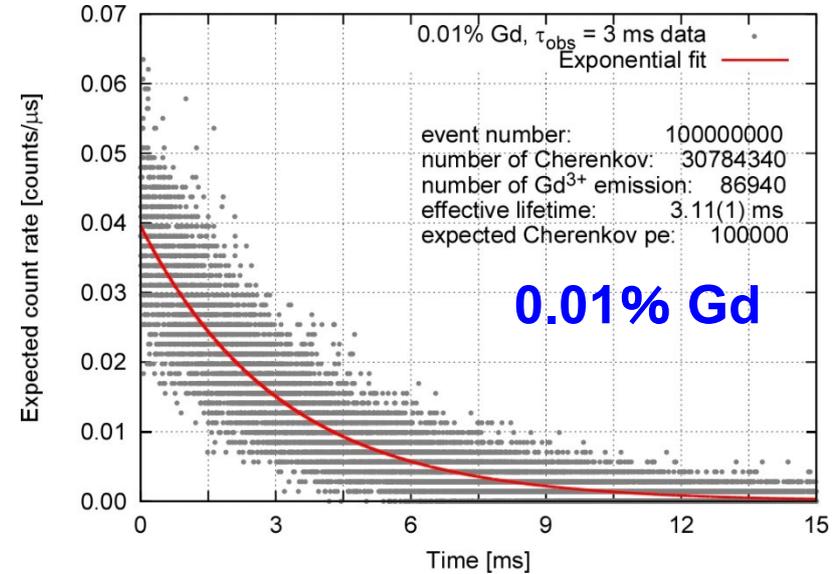


シミュレーションで想定した
Gd³⁺ (0.1%)と水の減衰長

赤四角は分光測定データから推定、他は文献 or 仮定

計算結果^[6]: Gd³⁺発光の時間分布(寿命3 ms)

- 0.01 → 0.03%で約1.6倍
- 0.03 → 0.1%では微増で、Gd³⁺発光の再吸収に伴うクエンチングの影響
- BG < 0.1 counts/μs で SK-Gdへの影響は小さい



可搬型Gd濃度・発光寿命モニターの開発

- SK水循環ライン^[10]にレーザー照射及び発光検出ポートを設けて、Gd³⁺発光信号(信号強度、発光寿命)をモニター
⇒ サンプルング不要で、コンタミの影響なし
- 可搬型のレーザー光源・検出器が必要

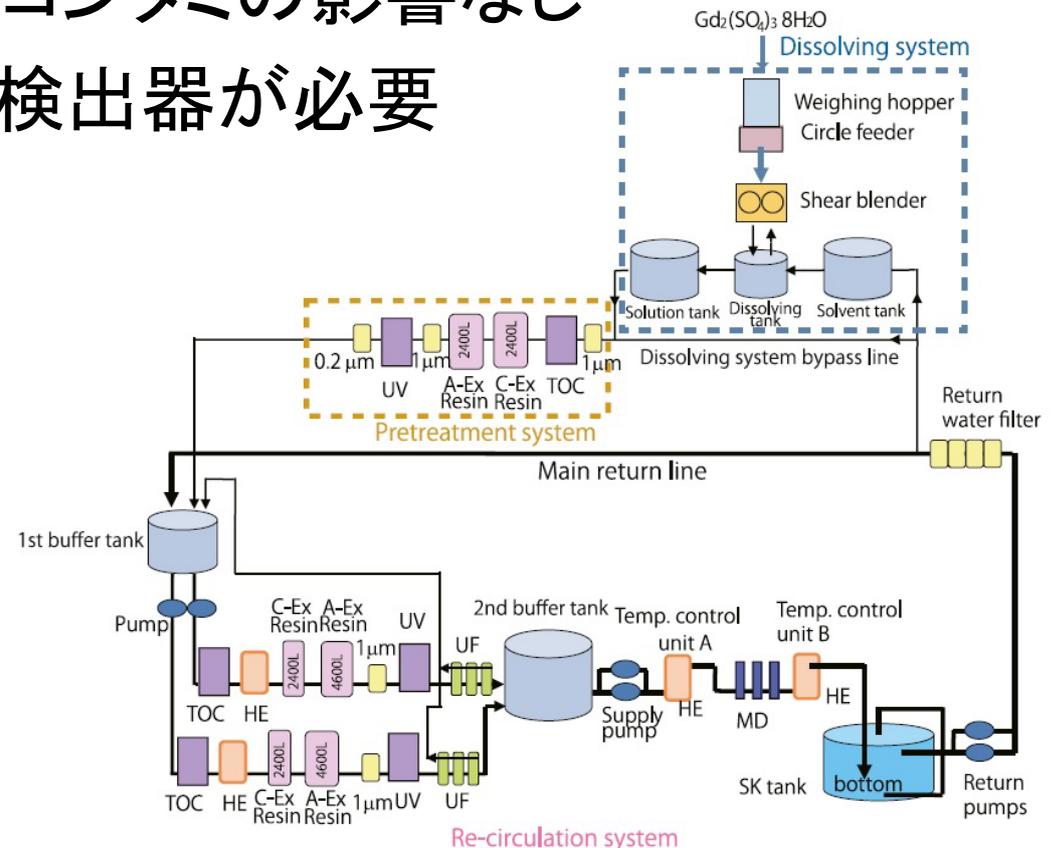
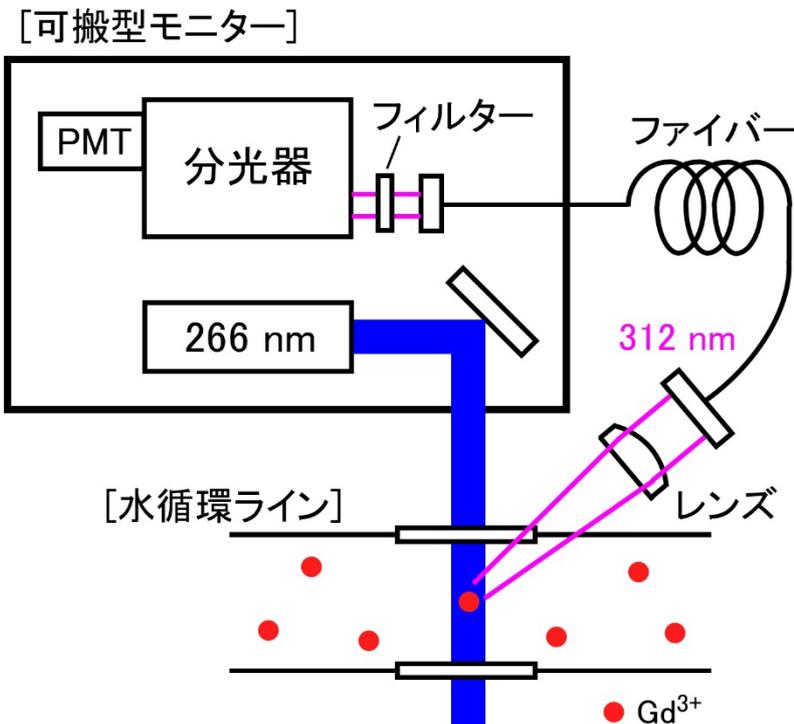
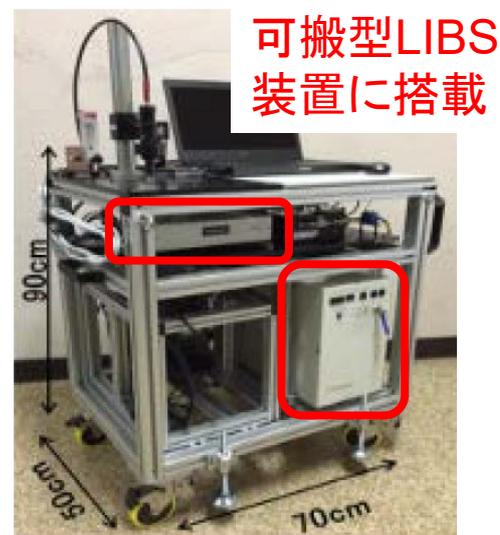
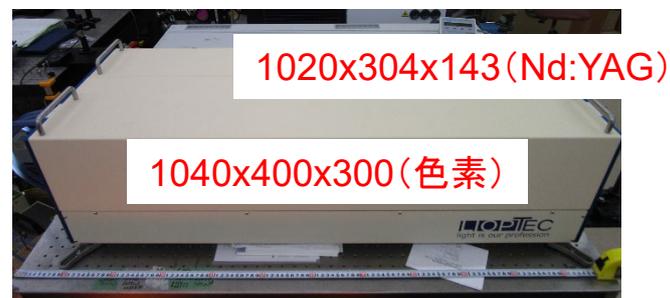
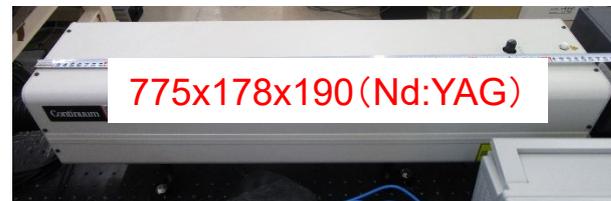


Fig. 1. Schematic diagram of SK-Gd water system.

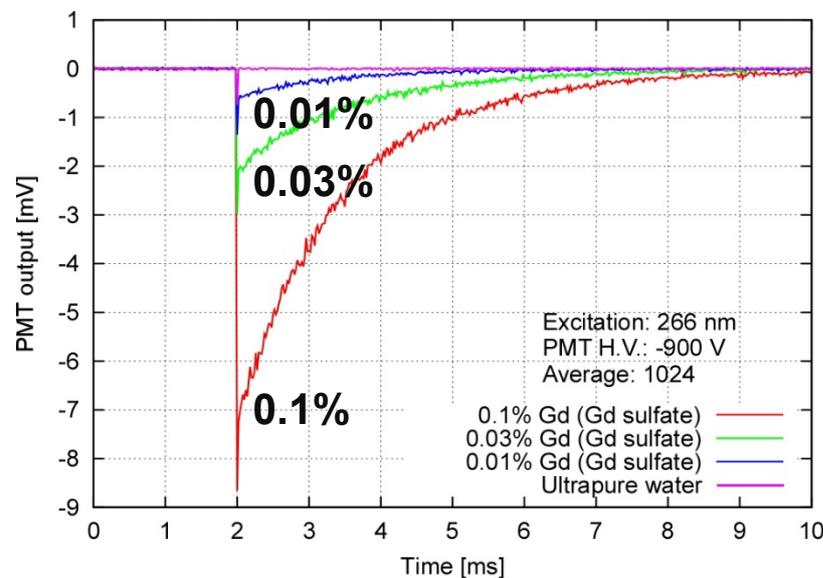
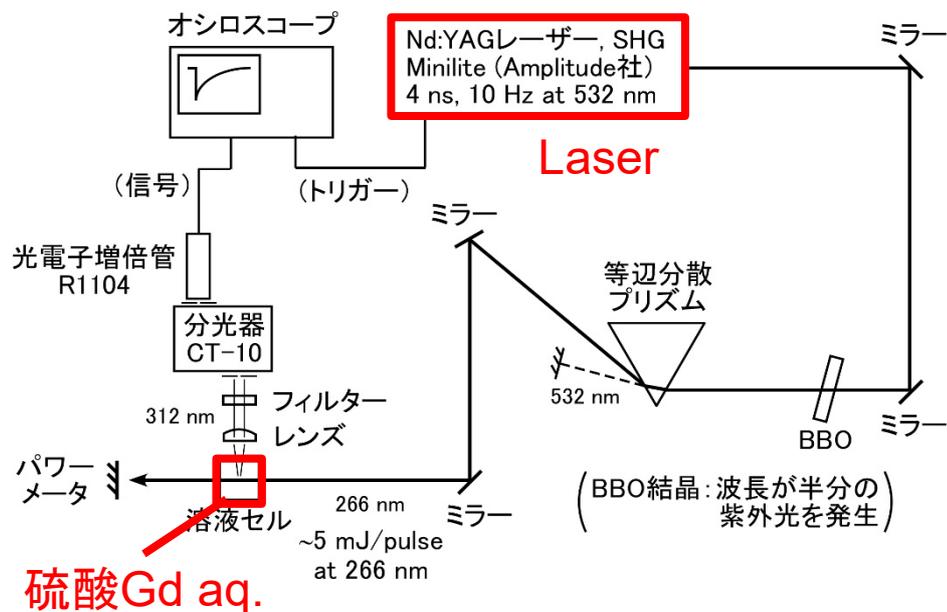
可搬型レーザー光源

- 陰イオン影響 (Nd:YAG、266 nm)、
励起スペクトル (色素、245-255 nm)
測定に使用したレーザーは大型で、
単相200V電源が必要
- 小型Nd:YAGレーザーMinilite
⇒ 可搬だが、非共鳴266 nm



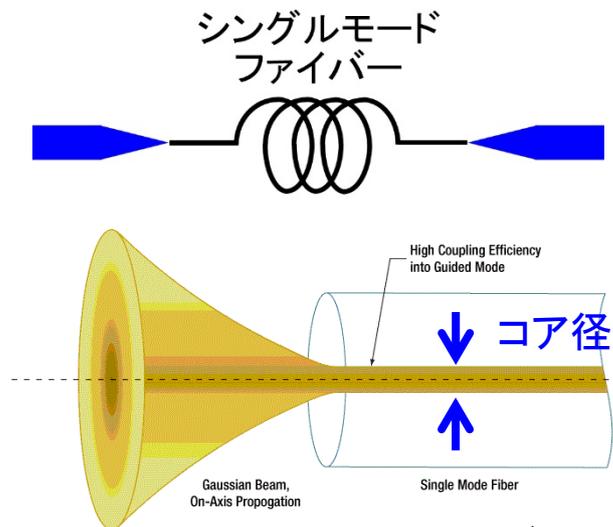
小型Nd:YAGレーザーを用いたGd³⁺発光測定

- 励起波長266 nmで312 nm発光観測
- 非共鳴波長で励起断面積が小さいため、分光器のスリットを少し広げて(分解能を落として)観測信号量を~20倍に
⇒ 0.01%, 0.03%, 0.1% Gdの発光信号を観測
- フィルターで励起光(266/532 nm)の散乱BGをカット

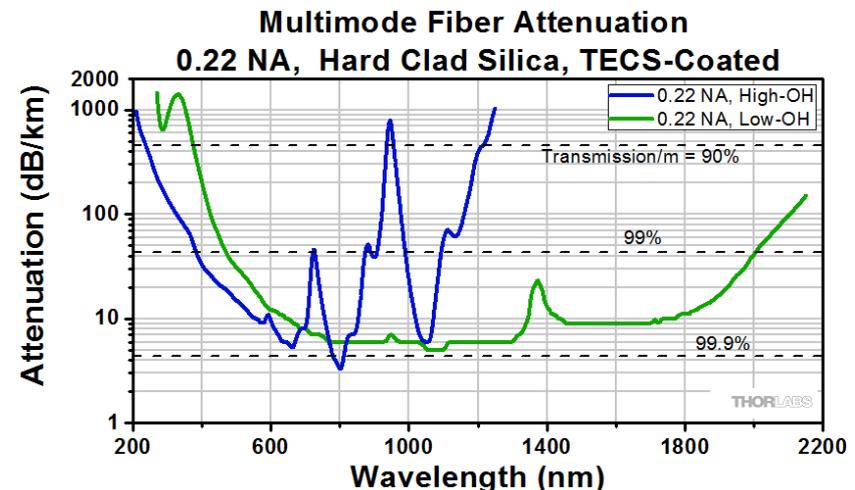


発光の伝送に使用するファイバー

- レーザー光を集光～ファイバー～コリメートする場合、シングルモードファイバー(コア径数 μm)を使用し、端面に集光しビーム径～コア径として、結合効率40-50%程度
- Gd^{3+} 発光をファイバーに導入する場合、点光源ではなく高OHのマルチモードファイバー(コア径数100 μm)を使用
⇒ 長さ2 m at 310 nmで透過率～95%(高OH), 59%(低OH)



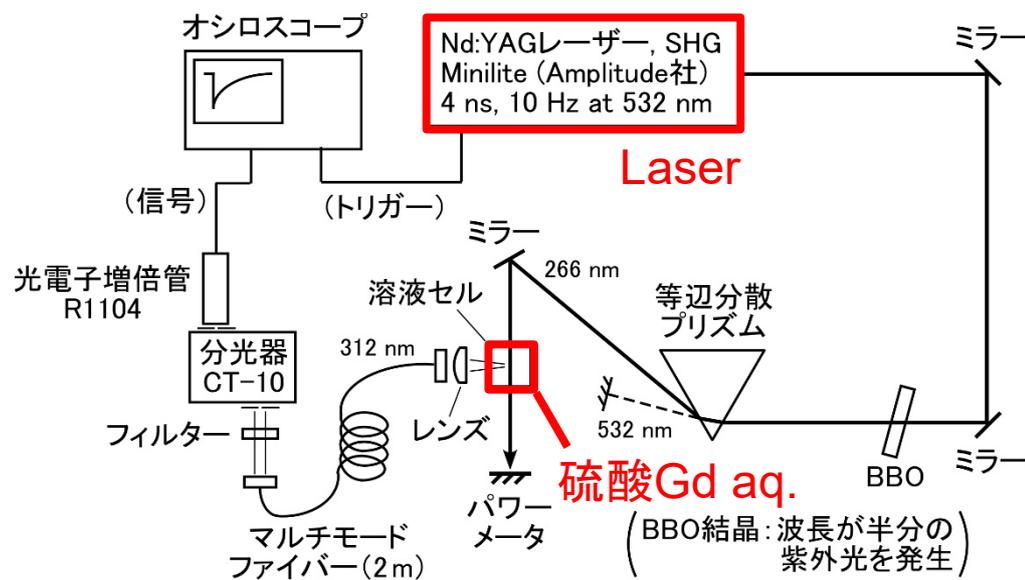
ソーラボHPから引用



ソーラボHPから引用

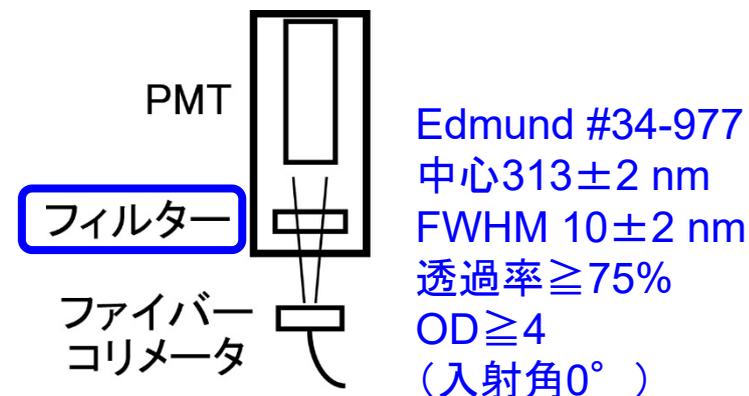
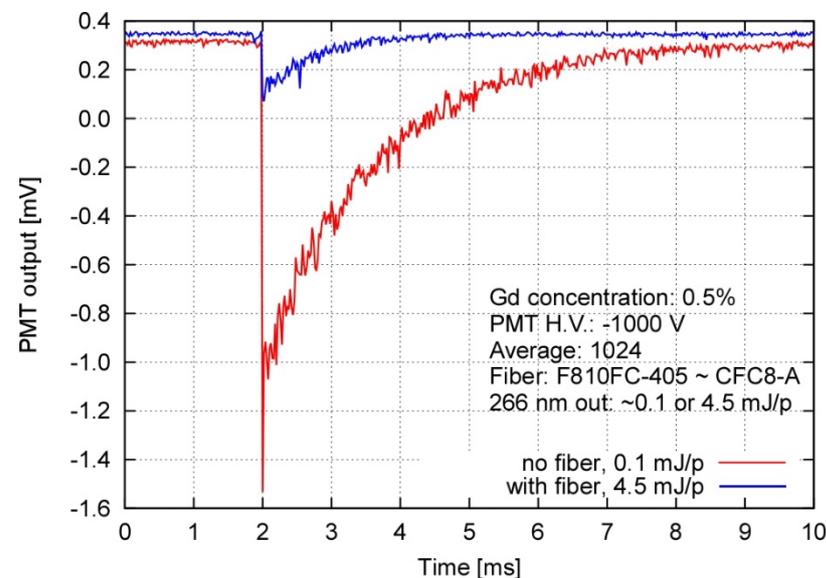
ファイバー伝送効率

- 溶液セルとレンズを移動し、レンズ・フィルター間に長さ2 mの高OHマルチモードファイバー(両端にコリメータ)をはさみ、 Gd^{3+} 発光(312 nm)の信号強度を比較
- 試料: Gd 濃度0.5%の硫酸 Gd aq.



ファイバー伝送効率

- (赤)ファイバーなし・出力1/45倍、(青)ファイバー伝送
- 伝送効率 $\sim 1/45 \times 1/6 \sim 0.4\%$
- ファイバー導入の結合効率
→ 大口径コリメータを使用
(立体角に依存)
- ファイバー出力光の広がり角
→ フィルター直後にPMT
(フィルターで散乱BG抑制)
- フィルター入射角 $\pm 15^\circ$ では
312 nmの損失小さく、266 nmの
光学濃度 $OD > 3$ (透過率 $< 10^{-3}$)
→ 広がりを持っていてもOK



まとめ、今後の予定

- **レーザー誘起発光を用いたGd³⁺発光分光**
 - * 宇宙線 μ^\pm 起因チェレンコフ光を吸収し、312 nm発光
 - * SO₄²⁻影響なし、 ϵ : 共鳴幅 & 非共鳴での値を推定
 - * Gd³⁺発光の再吸収等で、 <0.1 counts/ μ s と影響小さい
- **可搬型Gd濃度モニターへの応用**
 - * サンプルング不要で、Gd³⁺発光強度・寿命をモニター
 - * 可搬型光源を準備し、発光のファイバー伝送を確認
- **今後の予定**
 - * Gd³⁺発光の詳細な励起スペクトル \Rightarrow 精密なBG評価
 - * ファイバー伝送効率の改善、モニター仕様詳細の検討