研究論文

985. 電子ビーム加熱で生成した
ウラン準安定原子の占有密度比藤間 正博*, 西尾 良司*,
土田 一輝*, 鈴木 一道*

(1992 年 7 月 24 日 受理)

*Population Ratio of Uranium Metastable Atoms Evaporated by Electron Beam*By Masahiro TOOMA, Ryoji NISHIO,
Kazuki TSUCHIDA and Kazumichi SUZUKI

The laser induced fluorescence technique has been used to determine the population ratio of three metastable states, 620, 4,275 and 7,005 cm^{-1} , to the ground state of ^{238}U which was evaporated into vacuum by electron beam heating. The population ratio of metastable states of 620, 4,275 and 7,005 cm^{-1} decreased by increasing the temperature of evaporation surface in the range of 2,700~3,000K, and the rate of decrease was larger for the metastable states with higher energies. Excitation temperatures of the metastable states, 4,275 and 7,005 cm^{-1} were 4,500 and 3,300K, respectively, at the surface temperature of melt, 2700K, and were higher than the surface temperature of melt. The excitation temperatures were cooled down rapidly to 2,800 and 2,200K, respectively, by increasing the surface temperature to 3,000K.

The experimental results indicate that ^{238}U atoms are excited not only by thermal excitation but also by electron impact excitation. Relaxation of metastable atoms is due to the collision of atoms of which density above the evaporation surface increases with the increase of the surface temperature.

KEYWORDS : *metastable atoms, population ratio, relaxation, uranium, uranium 238, laser induced fluorescence, evaporation, electron beam heating, thermal excitation, electron impact excitation, atomic collision*

I. 緒 言

原子法レーザーウラン濃縮では、レーザーを用いて選択的に光電離させた ^{235}U イオンを電界で回収して濃縮ウランを得る。レーザーによる励起スキームとしては、U原子の基底準位と最も低い準安定準位である620 cm^{-1} 準安定準位に存在する原子を4種類の波長で励起、電離する4波長3段階法が有望視されている⁽¹⁾。Uは多電子系の原子であるため、準安定準位の数は数10準位と多い⁽²⁾⁽³⁾。Uは電子ビームで加熱、蒸発するため蒸発面近傍では温度が約3,000Kの高温となる。U原子は、この際の熱励起や電子衝突励起により準安定準位に励起されと考えられ

る。このため分離効率を評価するためには、基底準位と準安定準位に存在する原子の割合を定量的に測定することが必要である。

我々は、基底準位に存在する原子に対する準安定準位に存在する原子密度の比(占有密度比)の蒸発面温度依存性を ^{238}U の620, 4,275, 7,005 cm^{-1} にある3本の準安定準位に対して測定し、蒸発面温度に対する占有密度比の変化を検討したので報告する。

* ㈱日立製作所 エネルギー研究所 (Energy Res. Lab., Hitachi, Ltd.)

II. 実験方法および実験装置

1. 実験方法

基底準位に対する準安定準位の占有密度比は、レーザー蛍光法を用いて測定した。測定スキームと測定した準安定準位を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Schematic level diagram of measured metastable states of uranium atom

基底準位と上準位 ($20,218 \text{ cm}^{-1}$) に共鳴するレーザーを照射し、基底準位に存在する原子を上準位へ励起する。この励起原子が $5,762 \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位に遷移する時放出する蛍光の強度を測定する。本実験ではレーザー強度が十分強いので、吸収に飽和が生じ上準位と下準位の換算占有密度は等しくなる。よってレーザー照射時の上準位の占有密度は n_u は、基底準位、上準位の統計重率 g_o , g_u およびレーザー照射前の基底準位の占有密度 N_o を用いると、

$$n_u = \{g_u / (g_o + g_u)\} N_o \quad (1)$$

と表わされる、これより n_u は N_o に比例することがわかる。

本実験の蛍光測定系を Fig. 2 に示す。上準位から $5,762 \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位へ遷移する際に放出される蛍

Fig. 2 Schematic diagram of vapor source and vacuum chamber

Dye laser light is incident perpendicularly to the plane of the paper.

光の強度 F_o は n_u に比例し

$$F_o = VAh\nu n_u \quad (2)$$

ここで、 V : 蛍光測定体積

A : アインシュタインの遷移確率

h : プランク定数、 ν : 蛍光の振動数

となる。

光電子増倍管の電流出力 I_o は、蛍光強度 F_o に比例することから、

$$I_o = (\Delta\Omega / 4\pi) PR\eta e F_o \quad (3)$$

ここで、 $\Delta\Omega$: 蛍光の受光立体角

P : ビューイングポートやレンズ等の光学系の透過率

R : 分光器の透過率

η : 光電子増倍管の感度

e : 電子の素電荷

と表わされる。

(1)~(3)式より I_o は

$$I_o = \{g_u / (g_o + g_u)\} VAh\nu (\Delta\Omega / 4\pi) \cdot PR\eta e N_o \quad (4)$$

となる。

次に、 $E \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位に存在する原子も同様に上準位へ励起する。この励起原子が $5,762 \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位へ遷移する時の光電子増倍管の電流出力 I_E は I_o と同様

$$I_E = \{g_E / (g_E + g_u)\} VAh\nu (\Delta\Omega / 4\pi) \cdot PR\eta e N_E \quad (5)$$

ここで、 g_E : $E \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位の統計重率

N_E : レーザー照射前の $E \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位の占有密度

となる。

占有密度比 Γ_E はレーザー照射前の基底準位の占有密度 N_o と $E \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位の占有密度 N_E の比で

$$\Gamma_E = N_E / N_o \quad (6)$$

と定義する。占有密度比 Γ_E を (4), (5) 式を用いて光電子増倍管の電流出力 I_o , I_E で表わすと、 V や A 等の係数は基底準位と $E \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位測定時ですべて等しいため、 Γ_E は

$$\Gamma_E = \{(g_E + g_u) / (g_o + g_u)\} (I_E / I_o) \quad (7)$$

となる。ゆえに蛍光強度だけを測定すれば、占有密度比が求められることがわかる。

このように共通の上準位へ原子を励起し、同一の準位間の蛍光を測定することで遷移確率、蛍光測定系の透過率、その他の係数を同じにすることができ、占有密度比の測定精度を向上させた。

2. 実験装置

実験に用いた装置の構成を Fig. 2 に示す。真空チェンバ中で金属 U を最大出力 16 kW, 加速電圧 10 kV, 270° 偏向型電子銃で加熱, 蒸発させた。原子密度は蒸発面より上方 45 cm の位置に取り付けた水晶式膜厚計で測定した。U 蒸発面の温度は, ルツボ真上のビューイングポートより 2 色温度計で測定した。電子銃出力を 5.4~9.5 kW まで変えて U 蒸発面温度を 2,600~3,000 K, 原子密度を $5.0 \times 10^9 \sim 1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (蒸発面より上方 45 cm の位置の値) まで変化させた。占有密度比の測定点は蒸発面より上方 20 cm で, この位置の原子にレーザーを照射し蛍光を測定した。

励起用レーザーとしてはエキシマレーザー励起のパルス色素レーザーを用いた。色素レーザー出力は約 5 mJ/pulse でパルス幅は約 20 ns であった。

励起原子が放出する蛍光はレンズで集光し, 分光器で波長選択した後, 光電子増倍管で検出しデジタイザで記録した。実験データは, レーザー 640 ショットのデータを平均し測定値とした。

III. 実験結果および考察

1. 占有密度比の蒸発面温度依存性

基底準位に対する準安定準位の占有密度比の蒸発面温度依存性を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の実験データは, レーザー 640 ショット時のデータの平均値で, エラーバーは標準偏差である。Fig. 3 より蒸発面温度が 2,700 K (蒸発面より上方 45 cm の原子密度: $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) 以上になると, 準安定準位の占有密度比は原子密度の増加とともに減少する。また減少の割合は, 準安定準位のエネルギーが高い方が大きいことがわかる。

本実験体系では, U 原子が励起される過程は, 高温の蒸発面近傍での熱励起, U 加熱用電子ビームの 1 次電子およびその 2 次電子による電子衝突励起の 2 過程だけである。

原子が熱励起され熱平衡状態にある時, $E \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位の占有密度 N_E はボルツマン法則により

$$N_E = (g_E/g_0) N_0 \exp(-E/kT) \quad (8)$$

ここで, g : 統計重率 ($g=2J+1$), J : 総角運動量

Fig. 3 Dependence of population ratio on temperature of evaporation surface

k : ボルツマン定数, T : 励起温度
と表わされる。

蒸発面で U 原子は熱平衡状態にあり、蒸発面の占有密度比が測定領域まで保存されると仮定した時の占有密度比の変化を Fig. 3 の点線で示す。これより実験から得られた占有密度比は熱平衡状態を仮定した時の占有密度比では表わせないことがわかる。

蒸発面温度が 2,800 K 以下では熱平衡状態を仮定した計算値より実験値の方が大きい。これは熱励起のほかに U 蒸発面近傍において、加熱用電子ビームの 1 次電子およびその 2 次電子により電子衝突励起されていることを示していると考えられる。熱励起や電子衝突励起だけであれば、蒸発面温度の上昇に伴い準安定準位の占有密度比が大きくなると予想される。しかし、実験データは 2,700 K 以上になると準安定原子が緩和していることを示している。

次に、準安定原子の緩和過程を考える。圧力の高い気体が真空中へ断熱膨脹する時、断熱膨脹後の気体の温度(並進速度分布を表わす温度)は断熱膨脹前より低下することが知られている⁽⁴⁾。U の蒸発もこれと同様な現象が生じていると考えられる。すなわち、真空中に U 原子を蒸発させると断熱膨脹が生じ、蒸発面上方の原子温度(並進速度分布を表わす温度)は蒸発面の温度より低下する。ゆえに、蒸発面近傍で衝突が頻繁に起こっている領域では、原子温度が低下すると、その原子温度と熱平衡状態に近づくように原子の励起エネルギーは緩和する。

理想気体が断熱膨脹する前の原子温度 T_0 と断熱膨脹した後の原子温度 T_E の比は、マッハ数 M 、比熱比 γ を用いて

$$T_E/T_0 = [1 + (\gamma - 1)M^2/2]^{-1} \quad (9)$$

と表わされる⁽⁴⁾。

蒸発面よりある距離以上になると、断熱膨脹が起こらなくなる。この時の究極マッハ数(terminal Mach number)を M_t とすると、 M_t は Knudsen 数 $K_n(K_n = \lambda/D)$ と次の関係がある⁽⁶⁾。

$$M_t = \alpha(K_n^{-1})^\beta \quad (10)$$

この式で、定数 α と β は単原子分子の場合それぞれ 0.577 と 0.545 である。平均自由行程 λ を算出するために用いた衝突半径は 0.15 nm である⁽⁶⁾。蒸発面の原子密度 N_s は、測定した蒸発面温度 T_s と飽和蒸気圧 P の実験式(11)を用い、理想気体を仮定して(12)式より推定した⁽⁶⁾。

$$\log_{10} P = 5.493 - 24,910/T_s \quad (11)$$

$$N_s = 7.34 \times 10^{21} \times P/T_s \quad (12)$$

(10)式で求めた M_t を(9)式に代入することで断熱膨脹前後の原子温度の変化率がわかる。そこで、原子は断熱膨脹後の原子温度に対応する励起エネルギーを持つと考え、熱平衡状態を仮定し準安定準位の占有密度比を(8)式を用いて計算した。その結果を Fig. 3 の 1 点鎖線で示す。本計算結果より、原子密度が高くなると占有密度は低下し、エネルギーが高い準安定準位ほど占有密度比の低下率が大きいという実験データを定性的に説明できる。

しかし、占有密度比の絶対値は常に実験値が大きい。この原因は、上記計算では原子は断熱膨脹後の原子温度と熱平衡状態にある励起エネルギーを持つと仮定したが、実際には原子は電子衝突によっても励起され準安定準位の占有密度比は大きくなるためと考えられる。

上記の計算に電子衝突励起の効果を加えるため次のような仮定をした。断熱膨脹前後の原子温度の変化割合は、(9)、(10)式からわかるように原子衝突の頻度により決まる。これと同様に、断熱膨脹前後の励起温度の変化割合も原子衝突の頻度により決まると仮定すると、断熱膨脹前後の励起エネルギーに対応する励起温度の変化割合は原子温度の変化割合と等しくなり、準安定準位において次式を用いて計算した。

$$T_E/T_0 = T_{pE}/T_{p0} \quad (13)$$

ここで、 T_{p0} : 断熱膨脹前の励起温度

T_{pE} : 断熱膨脹後の励起温度

断熱膨脹前の励起温度 T_{p0} は占有密度比の実験値より推定した。Fig. 3 で点線で示す熱励起の占有密度比と、1 点鎖線で示す断熱膨脹による占有密度比とが 2,700 K 以下ではほぼ等しいことから、2,700 K 以下では断熱膨脹による緩和の影響が小さく、蒸発面の励起温度をそのまま反映していると考えられる。ゆえに蒸発面温度が 2,700 K の時の占有密度比より励起温度を計算した。本実験での T_{p0} は $4,275 \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位で 4,500 K、 $7,005 \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位では 3,300 K である。準安定原子の緩和を(13)式で評価した結果を Fig. 3 の実線で示す。これからわかるように、以上の計算で実験データをほぼ説明できることがわかった。

基底準位と $4,275 \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間、基底準位と $7,005 \text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間の励起温度の蒸発面温度依存性を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の実験データは、レーザ

Fig. 4 Dependence of excitation temperature on temperature of evaporation surface

ー 640 ショット時のデータの平均値で、エラーバーは標準偏差である。実線および1点鎖線は(13)式を用いて計算した励起温度である。点線は(9)式を用いて断熱膨脹後の原子温度を計算した値である。

Fig.4 より、蒸発面温度が高くなるにつれて、基底準位と $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間、基底準位と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間の励起温度に近づいていく、すなわちボルツマン分布に近づいて行くことがわかる。これは、蒸発面温度の上昇に伴い蒸発面近傍の原子密度が高くなり、原子衝突頻度が増加して原子衝突領域が蒸発面上方に広がり、熱平衡状態になる領域が大きくなるためと考える。蒸発面温度を上昇させて原子密度を増加させると、基底準位と $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間、基底準位と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間の、励起温度と原子温度はほぼ等しくなると推定できる。

2. 換算占有密度比の準位エネルギー依存性

蒸発面温度が $2,700\text{ K}$ と $3,000\text{ K}$ の時の換算占有密度比 $(N_E/g_E)/(N_0/g_0)$ を Fig.5 に示す。

Fig.5 の実験データは、レーザー 640 ショット時のデータの平均値で、エラーバーは標準偏差である。

原子が熱平衡状態にある時、占有密度比は(8)式のボルツマン分布に従う。したがって換算占有密度比は準位エネルギーに対して直線関係にあるはずである。しかし、Fig.5 に示す実験値は完全な直線にはならず、 $4,000\text{ cm}^{-1}$ 近傍で変曲した分布となる。また、蒸発面温度が $2,700\text{ K}$ の時の基底準位と $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間の励起温度は $4,500\text{ K}$ であり、蒸発面温度 $2,700\text{ K}$ より高くなっている。これらのこ

Fig. 5 Dependence of reduced population ratio of metastable states of uranium atom on level energy for temperature of evaporation surface 2,700 and 3,000K

とから熱励起に加えて電子衝突励起が生じていることがわかる。

蒸発面温度が $2,700\text{ K}$ と $3,000\text{ K}$ の時の励起温度を比較すると、蒸発面温度が高い方が励起温度が低くなっていることがわかる。また、蒸発面温度が $3,000\text{ K}$ の時の基底準位と $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間の励起温度は $2,800\text{ K}$ 、基底準位と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間の励起温度は $2,200\text{ K}$ と、蒸発面温度より低い値となっている。これらは蒸発面温度が高くなり、原子密度が高くなって原子衝突が多くなり、したがって、励起された準安定原子が緩和冷却されて励起温度が低下したものとする。

以上の結果から、準安定準位の占有密度比は電子衝突励起があるため熱平衡状態からずれる。準安定原子の緩和は原子衝突によるものであり、このため緩和そのものは断熱膨脹で表わされ、ボルツマン分布に従うことがわかった。

3. 準安定準位の占有率の評価

本節では、測定した $4,275\text{ cm}^{-1}$ と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位の占有密度比より、全原子に対する準安定準位に存在する原子の割合(占有率)を推定する。

今回の測定では、基底準位と $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間で未測定の準位は、 $3,800\text{ cm}^{-1}$ と $3,868\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位の2準位だけである。 $4,275\text{ cm}^{-1}$ と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間では6準位が未測定である。未測定の準安定準位の占有密度も $4,275\text{ cm}^{-1}$ と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位と同様に、熱励起、電子衝突励起および衝突緩和の影響を受けると考えられる。蒸発面

温度が 2,700 K では、原子衝突頻度が低いいため電子衝突励起の影響が大きく、占有密度はボルツマン分布を仮定して求めた値から 2 倍程度ずれる可能性がある。しかし、第 III-2 節でも述べたように、蒸発面温度が 3,000 K では原子衝突頻度が高く、基底準位と $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間、基底準位と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間の励起温度は近くなるため、ボルツマン分布がほぼ成立していると考えられる。そのため未測定の準位は、基底準位と $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間、 $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位と $7,005\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位間で、それぞれボルツマン分布に従うと仮定して占有率を推定した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 Level population of uranium metastable states

Energy level ⁽³⁾ (cm^{-1})	Config. Term	$J^{(3)}$	Level population	
			$T_s=2,700\text{ K}$	$T_s=3,000\text{ K}$
0.000	f^2d^2	5L 6	$3.4 \times 10^{-1*}$	$4.8 \times 10^{-1*}$
620.323	f^2d^2	5K 5	$2.2 \times 10^{-1*}$	$2.7 \times 10^{-1*}$
3,800.829	f^2d^2	5L 7	1.2×10^{-1}	8.1×10^{-2}
3,868.486	f^2d^2	5H 3	5.3×10^{-2}	3.7×10^{-2}
4,275.707	f^2d^2	5K 6	$8.6 \times 10^{-2*}$	$5.5 \times 10^{-2*}$
4,453.419	f^2d^2	5I 4	5.3×10^{-2}	3.3×10^{-2}
5,762.078	f^2d^2	3I 5	2.8×10^{-2}	1.2×10^{-2}
5,988.061	f^2d^2	3P 0	2.2×10^{-3}	9.1×10^{-4}
5,991.313	f^2d^2	3H 4	2.0×10^{-2}	8.2×10^{-3}
6,249.029	f^2d^2s	7M 6	2.5×10^{-2}	9.4×10^{-3}
7,005.532	f^2d^2	3K 6	$1.5 \times 10^{-2*}$	$4.8 \times 10^{-3*}$
7,191.682	f^2d^2	5G 2	5.2×10^{-3}	1.5×10^{-3}
7,326.118	f^2d^2	5K 7	1.4×10^{-2}	4.1×10^{-3}
7,645.645	f^2d^2	5L 8	1.3×10^{-2}	3.5×10^{-3}
8,118.632	f^2d^2s	7M 7	8.7×10^{-3}	2.0×10^{-3}
8,856.992	f^2d^2	5G 2	1.8×10^{-3}	3.5×10^{-4}

* Measured by the present work. Level populations without asterisk are calculated by assuming the Boltzmann distribution.

上記の評価結果より、全原子に対する基底準位に存在する原子の割合は、蒸発面温度が 2,700 K では $34 \pm 6\%$ 、3,000 K では $48 \pm 5\%$ となることがわかった。ここで誤差は未測定の準安定準位の占有密度が 2 倍変化した時の値で示した。

以上より、基底準位に存在する原子の割合は、蒸発面温度が高い方が高くなり、 620 cm^{-1} 準安定準位

よりエネルギーが高い準安定準位に存在する原子の割合は低くなることがわかった。

IV. 結 論

電子ビームで加熱、蒸発させて生成した ^{238}U の基底準位に対する準安定準位 ($620, 4,275, 7,005\text{ cm}^{-1}$) の占有密度比をレーザー蛍光法を用いて測定し、以下の結果を得た。

- (1) 蒸発面温度が 2,700~3,000 K の範囲では、蒸発面温度が高くなり原子密度が高くなると準安定原子は緩和する。緩和の割合は励起エネルギーが高い準安定準位ほど大きい。
- (2) 蒸発面温度が 2,700 K の時の励起温度は、 $4,275\text{ cm}^{-1}$ 準安定準位で 4,500 K、 $7,005\text{ cm}^{-1}$ で 3,300 K であり、蒸発面温度より高い。しかし蒸発面温度が 3,000 K の時のそれぞれの値は、2,800 K、2,200 K で蒸発面温度より低くなる。
- (3) 全原子に対する基底準位に存在する原子の割合は、蒸発面温度が 2,700 K では $34 \pm 6\%$ 、3,000 K では $48 \pm 5\%$ となる。これより基底準位に存在する原子の割合は、蒸発面温度が高い方が高くなることがわかった。
- (4) ^{238}U の励起過程としては、熱励起と加熱用電子ビームの 1 次電子とその 2 次電子とによる電子衝突励起の 2 過程があると考えられる。また、準安定原子の緩和は、蒸発面近傍の原子密度が高くなると原子衝突頻度が増加して、準安定原子が衝突緩和するために生じると考えられる。

— 参 考 文 献 —

- (1) 柴 是行：原子力誌，28[2]，129 (1986)。
- (2) BLAISE, J., RADZIEMSKI, J.L., Jr.: *J. Opt. Soc. Am.*, **66** [7], 644 (1976)。
- (3) ENGLEMAN, R., Jr., PALMER, A.B.: *ibid.*, **70**[3], 308 (1980)。
- (4) 正島宏祐，篠原久典：分光研究，39[3]，187 (1990)。
- (5) MILLER, D.R.: "Atomic and Molecular Beam Methods", (Ed. SCOLLES, G.), Vol. 1, 14 (1988)。
- (6) ABMAD, A.S., PANDEY, L.P.: Spectroscopic and Thermal Properties of Uranium Relevant to Atomic Schemes for Laser Isotope Separation, Government of India AEC, (1980)。