

# ウランにおける電子レベル間遷移確率

井 本 正 介

## Transition Probability between Electronic Levels of Atomic Uranium

Shosuke IMOTO

Energies and eigenfunctions of electronic levels belonging to the configuration  $f^3dsp$  were calculated by the intermediate coupling scheme, and the transition probability from the ground state ( $f^3ds^2, J=6$ ) to each of the electronic levels of  $f^3dsp$  for absorption of electric dipole radiation was numerically obtained. The result of calculation showed that levels with large transition probability are concentrated around  $25,000\text{ cm}^{-1}$  above the ground state, and this may correspond to the observation that several strong intensity lines, though the configuration has not been identified for most of them, are found in the nearly equal wave length range.

### 1. はじめに

レーザー法ウラン濃縮(原子法)ではウラン原子をレーザーで励起し、その際同位体間に存在する励起エネルギーの僅かな差異を利用する。励起は通常3段に分けて行われる。第一段の励起で、基底状態あるいは第一励起状態( $620.323\text{ cm}^{-1}$ )にあるウラン原子が $15000\sim 18000\text{ cm}^{-1}$ 上の一つの状態に励起されるが、ここで同位体シフトを利用して主としてU-235が励起されるようにレーザー光の波長が調節される。第二段では励起されたウラン原子が $17000\text{ cm}^{-1}$ 程度上に励起され、第三段でそれがさらに同程度の励起を受ける。最終励起後のエネルギー状態はウランイオンのエネルギー状態と重なっているため、ウラン原子は自動電離してイオンとなる。三段の励起を通じてU-235のみが励起されれば、U-235のみがイオン化することとなり、設けられた電極に集められてU-238からの分離が可能となる。

しかしこれが効率よく行われるためには一つの原子について三回の励起が続いて起る必要があり、そのためにはそれぞれの励起エネルギーがうまく選定されていなければならない。すなわち、それぞれの励起が適当な大きさの遷移強度を持ち、できるだけ大きい同位体シフトを示すことが必要である。原子スペクトルはこれらの情報を与える最も重要な観測結果である。次にスペクトルから

何が分るかを見てみよう。

## 2. ウランの原子スペクトル

ウラン原子のスペクトルは極めて複雑である。310 nm と 900 nm との間だけで 10 万本近いスペクトル線が観察されており、これから 360 の奇レベルと 1240 の偶レベルとが同定されている<sup>1)</sup>。これらのレベルの総てはゼーマン効果の測定によってその J 値が知られており、またその多くについて同位体シフト値及び g 値が求められている。低エネルギーにある多くのレベルと高エネルギーのいくつかのレベルについては、それが属する電子配置が明らかにされている。現在、奇のパリティを持つ 5 つの電子配置と偶のパリティを持つ 7 つの電子配置が分っており、さらに同位体シフトの値は各電子配置に特有であることが見つけられている。表 1 は文献 1) の第 4 表から抜粋したもので、各電子配置とその同位体シフト値、その基底状態のエネルギー及び J 値を示す。また各電子配置に属するレベルの数(理論)を最右列に示した。理論的なレベルの総数は奇レベルについては約 12,000、偶レベルでは約 21,000 であり、これに比べると同定されたレベルの数は非常に少ない。しかも、この電子配置が推定されているものは奇レベル、偶レベルともに 100 前後であって、そのほとんどが低エネルギーのレベルに限られている。たとえば、 $f^3ds^2$  に同定されたレベルは約 50 を数えるが、 $f^4dp$  は僅かに 2 レベル、 $f^3ds8s$  は 5 レベルに過ぎない。低エネルギーにある状態についてはかなりの情報が得られていても、高エネルギーの状態に対してはその知識は極めて貧弱である。

表 1 ウラン中性原子の電子配置

電子配置	同位体シフト ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )	基 底 状 態		レベル数
		エネルギー( $\text{cm}^{-1}$ )	J	
$f^3ds^2$	0	0.000	6	386
$f^3d^2s$	-565	6249.029	6	3256
$f^4sp$	-665	22792.372	4	1222
$f^3ds8s$	-380	32857.449	5	1518
$f^4dp$	-770	34160.569	6	5754
$f^4s^2$	-310	7020.710	4	107
$f^2d^2s^2$	450	11502.624	6	457
$f^3s^2p$	100	13463.392	5	242
$f^3dps$	-380	14643.867	6	4458
$f^4ds$	-380	14839.735	5	1954
$f^3d^2p$	-580	27886.992	7	9582
$f^3ds8p$	-420	33639.562	6	4458

遷移強度においても同様のことがいえよう。上下両レベルが同定されている遷移だけを拾ってみると<sup>9)</sup>、偶→奇遷移のみにしぼられ、奇レベルも  $f^3ds^2$  または  $f^3d^2s$  の電子配置を持つものに限られている。これを逆に励起の観点から見ると、ウラン原子の基底状態あるいはそれに近い励起状態からの励起(奇→偶)に対しては発光スペクトルは十分な知識を供給するが、一度励起された状態をさらに励起する偶→奇遷移についてはほとんど情報がないことを意味する。すなわち第二段階の励起に対しては励起エネルギーそのものもほとんど分からないということになる。第三段階は再び奇→偶遷移に戻るが、高エネルギー領域にあるため、その情報量はほとんどゼロに等しいといえよう。

一方、ウラン中性原子スペクトルに対する理論面からのアプローチもまた乏しい。 $f^3ds^2$  に属するレベルのエネルギーを中間結合方式(intermediate coupling)で計算し、観測値と比較した例はいくつかあるが<sup>20-5)</sup>、それ以外の電子配置について同様の計算を行った例はないようである。これは計算にあられるパラメーターの数が多く( $f^3d$  においても少なくとも 10 個のパラメーターが必要である)、計算値と実測値とを合わせることが困難であるからである。またウラン原子では異った電子配置に属していてもそのエネルギーがほぼ等しいようなレベルが多く現われ、それらの間に配置間相互作用がはたらいてエネルギーがシフトするのもその理由の一つである。

しかしこのような事情にもかかわらず、中間結合方式によるレベルエネルギーの計算は低エネルギー領域では測定レベルと傾向はよく一致する。このことはすでに Cm における計算値と実測値との比較に見た通り<sup>6)</sup>である。

本報告では先ず  $f^3dsp$  に属するレベルのエネルギーを中間結合方式によって計算し、これを実測値と比較する。次に  $f^3ds^2 \rightarrow f^3dsp$  の遷移確率を計算する。後述のように、 $f^3dsp$  のレベルエネルギーについては、ごく低エネルギーにあるもののみが計算で再現されるに過ぎない。 $f^3ds^2$  についても計算値と測定値との間の不一致は小さくない。したがって遷移確率の計算ではいわば両方の不一致が掛け合わされ、これとその実測値との間に数値的な対応を期待することは元来が無理な話である。しかしここで行おうとしている計算は恣意的なモデルを用いたものではなく、中間結合方式という近似によって純量子力学的に行われるものであるが故に、得られた遷移確率は量子力学的に意味のある何らかのものであることが予想される。すなわち、遷移確率の計算は、一つのレベルの特性、たとえばどのような角運動量を持つか、どのような LS 項を主成分とするかなど、と他のレベルの特性との相関を計算することとなり、そこから得られた情報は実際の原子スペクトルと傾向的に一致する何かを提供するはずであると考えらる。

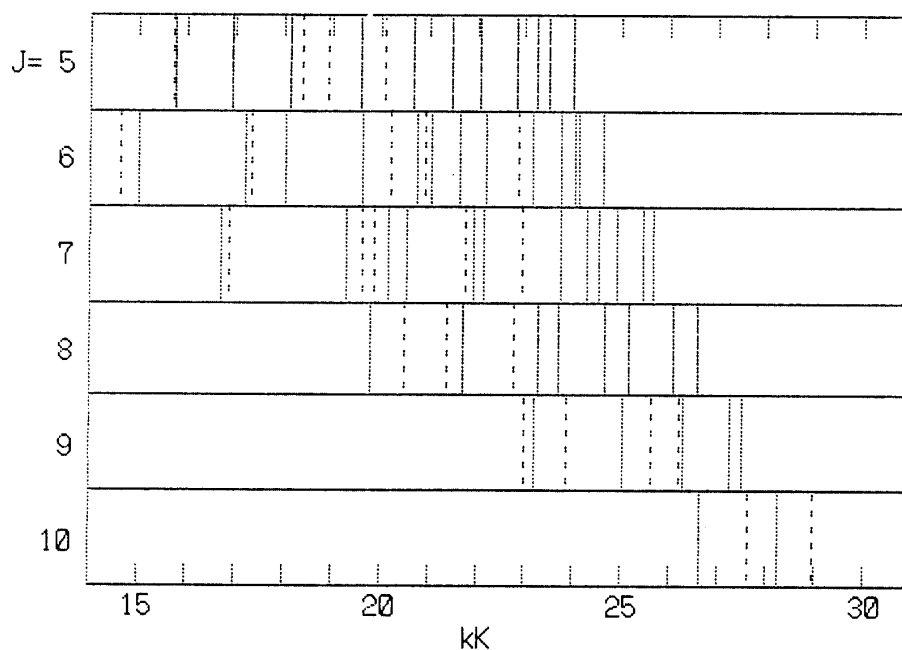
### 3. $f^3dsp$ のレベルエネルギー

エネルギーレベルの計算は前報<sup>6)7)</sup>に述べた通りである。ここでパラメーターとして用いた Slater 積分及びスピン軌道相互作用の値を表 2 に掲げる。なお、Racah が Th III のスペクトルを解析して求めた値<sup>8)</sup>及び Judd が UI の  $f^3d$  に対して与えた値<sup>2)</sup>を並記した。表 2 に見るようにスピン軌道相互作用を含めると、必要なパラメーターの数は 20 となり、計算結果が実測値と合うようにこれらのパラメーターの値を調節することは不可能に近い。またレベルの数は非常に多いので  $J \geq 5$  となるレベル

表 2  $f^3dsp$  の計算に用いた Slater 積分及びスピン軌道相互作用の値

				単位: $\text{cm}^{-1}$			
	本報告	Racah <sup>8)</sup>	Judd <sup>2)</sup>		本報告	Racah <sup>8)</sup>	Judd <sup>2)</sup>
$F^2(f, f)$	48000	43425	43425	$G^1(f, d)$	6948	14805	7403
$F^4(f, f)$	31200	39531	39531	$G^3(f, d)$	4777	13545	6773
$F^6(f, f)$	22560	25030	25030	$G^5(f, d)$	3257	8995	4498
$F^2(f, d)$	9771	19950	9975	$G^2(f, p)$	955	4760	
$F^4(f, d)$	5211	15662	7831	$G^4(f, p)$	651	3345	
$F^2(f, p)$	2084	10582		$G^1(d, p)$	5862	6855	
$F^2(d, p)$	11291	13195		$G^3(d, p)$	1216	1421	
				$G^3(f, s)$	1867	5341	
$\zeta_f$	1704	1236	1717	$G^2(d, s)$	8424	8275	
$\zeta_d$	1599	2117	1363	$G^1(p, s)$	10075	18616	
$\zeta_p$	2000						

についてのみ計算を行った。われわれの計算方式では  $M(J \text{ の } z \text{ 成分})$  の等しい microstate のみを取り出し、これから求めたハミルトニアンを対角化するのであるが、 $f^3dsp$  においては  $M=5$  を持つ microstate の数がすでに 2025 に達し、この次元の行列を対角化しなければならない。しかし今考えている遷移はウラン原子の基底レベル、すなわち  $f^3ds^2$  に属する  $J=6$  からの電気双極子による遷移であるから、選択率により  $f^3dsp$  の  $J=5, 6, 7$  にのみ移るため、 $f^3dsp$  の  $J \geq 5$  のレベルだけを考えれば十分である。図 1 は  $f^3dsp$  について求められたエネルギーを測定値<sup>9)</sup>と比較したものである。図は各  $J$  値ごとに 2~3 の低エネルギーレベルについてのみある程度の一致あるいは対応を示すに止まっている。


 図 1  $f^3dsp$  の電子レベルエネルギー (実線: 計算値、点線: 測定値)

#### 4. 遷移確率の計算

$f^3ds^2$ と $f^3dsp$ との間の電子遷移は  $s \rightarrow p$  の遷移であり、その確率は

$$| \langle s | ez | p \rangle |^2$$

に比例する<sup>10)</sup>。ここに  $ez$  は電気双極子ベクトルの  $z$  成分である。 $\langle s | z | p \rangle$  が 0 でないのは  $p$  電子の  $m_l$  の値が 0、すなわち  $p$  電子の波動関数が  $p_z$  であって、 $s$  と  $p$  とのスピンの等しい場合に限る。この時  $\langle s | z | p \rangle$  の角運動量部分の値は 1 となり、動径部分は  $g(7s, 7p)$  で与えられる。この値の二乗は水素型の動径関数を用いた場合には 5292 となるが<sup>10)</sup>、ここではその値を問題としない。 $f^3ds^2 \leftrightarrow f^3dsp$  のみを考える時、常に同じ  $g(7s, 7p)$  が使われるからである。

$f^3dsp$  の一つのレベルの波動関数を

$$\sum u_i \psi_i$$

であらわす。ここに  $\psi_i$  は一つの microstate の波動関数で、すでに述べたように  $M=5$  の値を持つものは 2025 個ある。 $u_i$  は固有ベクトルである。同様に  $f^3ds^2$  の波動関数を

$$\sum v_i \phi_i$$

であらわす。 $M=5$  に属する  $\phi_i$  の数は 165 である。レベル間の遷移確率は

$$| \langle \sum u_i \psi_i | z | \sum v_i \phi_i \rangle |^2$$

に比例する。 $\psi_i$  と  $\phi_i$  との対応する電子の  $m_l$  がすべて等しい場合には

$$\langle \psi_i | z | \phi_j \rangle = 1$$

であり、他の場合には 0 であるから、前者の場合についてのみ  $u_i v_j$  を求め、それを加え合わせれば遷移確率が計算できる。しかしこうして求めたものは  $M=5$  のレベル間の遷移に対応する。一般的に云えば、 $(J, M) \rightarrow (J', M)$  への遷移確率を求めることに相当し、この値は  $M$  値に依存する。実際にはすべての可能な  $M$  値についてその遷移確率を加え合わせる必要があり、この時に極めて有力な手段となるのが Wigner-Eckart の定理である。これを電気双極子の場合に適用すると、

$$\langle JM | z | J'M \rangle = (J'M 10 | JM) \langle J | z | J' \rangle / \sqrt{2J+1}$$

となって、 $\langle JM | z | J'M \rangle$  から  $\langle J | z | J' \rangle$  が求められる。ここに  $(J'M 10 | JM)$  は Clebsch-Gordan の係数である。 $(J'M 10 | JM)^2 / (2J+1)$  は簡略化され、

$J'=J$  の場合

$$M^2 / J(J+1)(2J+1),$$

$J'=J-1$  の場合

$$(J^2 - M^2) / J(2J-1)(2J+1)$$

$J'=J+1$  の場合

$$\{(J+1)^2 - M^2\} / (J+1)(2J+1)(2J+3)$$

で与えられる。したがって、 $M=5$  について求めた遷移確率から  $|\langle J | z | J' \rangle|^2$  を得るには、 $J'=5, 6, 7$  に対して上式から求めた値、すなわち 858/11、546/25、1365/24 をそれぞれ乗ずればよいことになる。

こうして得られた値を  $J=5, 6, 7$  ごとに図 2 に示し、実測値と比較した。横軸は  $f^3dsp$  のレベル

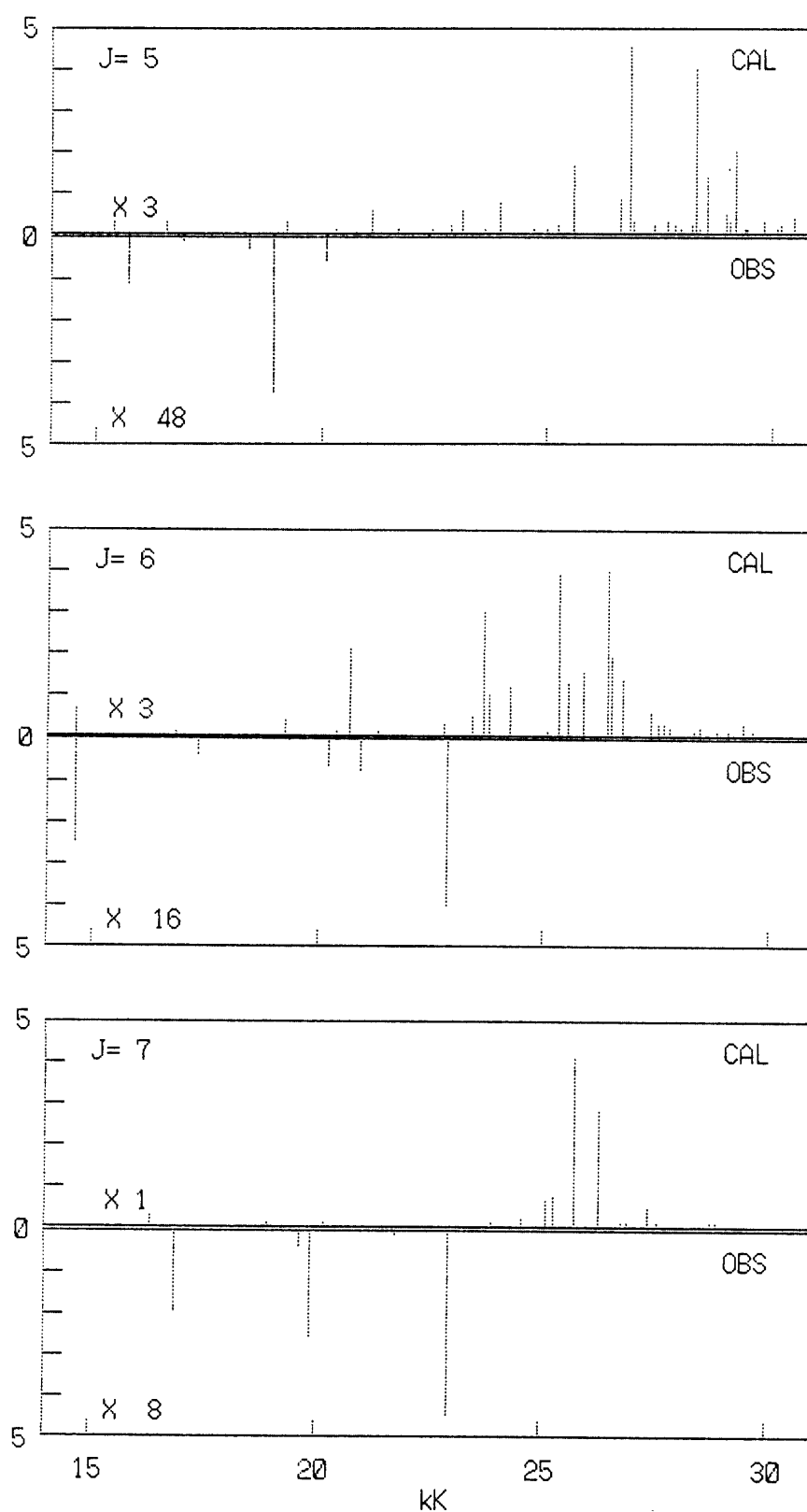


図2  $f^3ds^2$  の基底状態 ( $J=6$ ) から  $f^3dsp$  への遷移確率  
(上半: 計算値、下半: 測定値 (相対値))

のエネルギー ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$  単位) であり、各図の上半は遷移確率の計算値を、下半は実測値を示している。なお見易すくするため、値にある倍数を掛けて線長を拡大し、その倍数の値は図中に記した。電子配置が  $f^3\text{dsp}$  と同定されている実測レベルは各  $J$  値とも 5 個しかなくそれも低レベルに限られているため、計算値と実測値との比較はほとんど意味を持たないように思える。

しかし、いま電子配置が同定されていないが  $J=6$  であることが知られておりしかも  $f^3\text{dsp}$  の可能性のあるレベル<sup>5)11)</sup>を含めてみよう。これを計算値と比較したのが図 3 である。個々のレベルについての対応はできないが、全体としての傾向にはやや一致したものが見られる。それは  $25,000 \text{ cm}^{-1}$  付近に強度の強い遷移が集中していることである。 $J=5, 7$  においても同様のことが見られる。

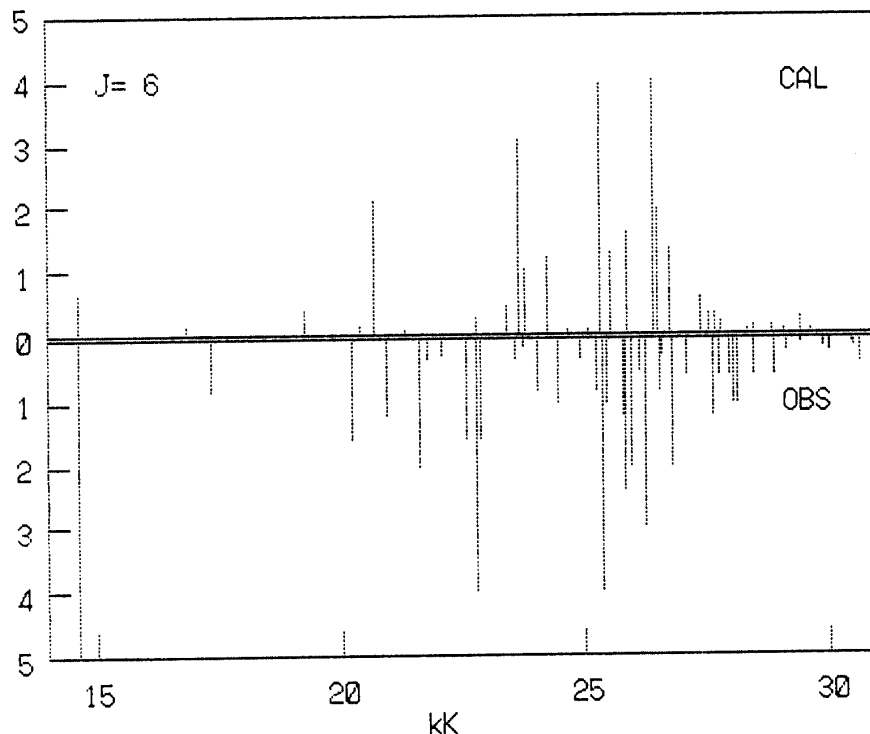


図 3  $f^3\text{ds}^2$  の基底状態から  $f^3\text{dsp} (J=6)$  への遷移確率  
(電子配置が未定のものも含めた場合)

## 5. 結 論

ウラン中性原子において基底状態 ( $f^3\text{ds}^2$  の  $J=6$ ) から  $f^3\text{dsp}$  に属する各レベルへの遷移確率を量子力学によって計算した。各レベルの波動関数を求めるには中間結合方式を採用し、遷移は電気双極子によるもののみを考えた。 $f^3\text{dsp}$  の  $J=5, 6, 7$  に属するすべてのレベルに対して求められた遷移確率の和を求めるとそれぞれ 7.332、8.666、9.999 となり、これは理論的に求められる  $2(2J+1)/3$  とよく一致し、計算の正しさを証明した。

$f^3d_{sp}$ に属することが知られている実測レベルの数は $J=5, 6, 7$ の各々についていずれも5個にすぎないため、計算と実測との比較は極めて不十分なものとなったが、計算結果からは基底レベル上  $25,000\text{ cm}^{-1}$  付近に強い遷移を示すレベルがいくつか集中していることが見つけられた。この理由は次のように考えることができよう。

$f^3d_{sp}$ と $f^3ds^2$ とにおいて異った電子配置の部分 $ps$ と $s^2$ とを取り出してみる。 $s^2$ の項は $^1S$ であるが、 $ps$ の基底項はHundの法則により $^3P$ であり、 $^1P$ は励起レベルとなる。一方 $^1S$ からの遷移は $^1P$ に対して起り、 $^3P$ に対しては禁じられている。すなわち $s^2$ からは $ps$ の基底レベルには遷移せず、高エネルギーにある $^1P$ に遷移する。 $f^3ds^2$ から $f^3d_{sp}$ の高エネルギーレベルに強い遷移が起るのは本質的にはこれと同様であろう。

実際のレーザーはその波数範囲がほとんど  $18,000\text{ cm}^{-1}$  以下に限られ、 $25,000\text{ cm}^{-1}$  付近のものを利用することは困難かと見られる。しかし二段階遷移でイオン化する方法もあり、その場合には  $25,000 \sim 28,000\text{ cm}^{-1}$  の範囲にある強い遷移を用いることが望ましい。この範囲で強い出力を持つレーザーの開発を期待したい。

#### [文 献]

- 1) J. Blaise and L. J. Radziemski, Jr., J. Opt. Soc. Am., 66 (1976) 644
- 2) B. R. Judd, Phys. Rev., 125 (1962) 613
- 3) N. Spector, Phys. Rev. A, 8 (1973) 3270
- 4) S. Imoto, H. Adachi and S. Asai, Proc. 2nd Int. Conf. Electr. Str. Actin., 1976, Wroclaw, Poland, pp 61-65
- 5) D. W. Steinhaus, L. J. Radziemski, Jr., R. D. Cowan, J. Blaise, G. Guelachvili, Z. B. Osman and J. Vergès, LA-4501 (1971)
- 6) 井本正介, 福井工大研究紀要 19 (1989) 347
- 7) S. Imoto, J. Nucl. Mater., 166 (1989) 68
- 8) G. Racah, Physica 16 (1950) 651
- 9) B. A. Palmer, R. A. Kellar and R. Engelman Jr., LA-8251-MS, July 1980
- 10) B. W. Shore & D. H. Manzel, "Principles of Atomic Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1969
- 11) C. C. Kiess, C. J. Humphreys and D. D. Laum, J. Research NBS, 37 (1946) 57, RP 1729

(平成2年12月20日 受理)