

パラジウムのレーザー同位体分離試験報告書

1995年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

パラジウムのレーザー同位体分離試験報告書

実施責任者 島崎 善広
山口 大美

要 旨

同位体シフトの小さい元素を同位体分離するための円偏光レーザーを使用したレーザー同位体分離法の原理実証試験を行った。この方法における同位体選択性は、奇数質量数の同位体は核スピンの0でなく、エネルギー準位に超微細構造を生じることと円偏光の光を吸収する時の角運動量選択則に起因している。

天然のパラジウムに含まれている ^{105}Pd の同位体分離試験において ^{105}Pd は22%から73%に濃縮された。また二光子吸収による光電離過程に対するレーザー光強度のしきい値として約900W/cm²の値を得た。

円偏光の旋回方向の違いにより同位体選択性に差がみられ、円偏光レーザー光を使用した同位体分離法の原理が実証された。さらに高い分離係数を得るためには、分離に影響を与えるレーザー光の円偏光への変換効率や結合したレーザービームの同軸性を改善することが必要である。

この同位体分離法は放射性的 ^{107}Pd の分離除去の他にストロンチウムや炭素等の同位体分離に適用できる。

目 次

1. はじめに	1
2. 本研究の概要	2
2.1 レーザー同位体分離法の概要	2
2.2 ^{107}Pd の分離と円偏光を用いたレーザー同位体分離法	3
3. 試験装置	13
4. 試験項目及び試験方法	19
4.1 パラジウムの蒸発特性測定試験	19
4.2 偏光度の測定	19
4.3 分光測定	20
4.3.1 二光子吸収によるイオン化	20
4.3.2 オプトガルバニック分光測定	21
4.4 同位体分離試験	21
5. 試験結果と考察	28
5.1 パラジウムの蒸発特性測定試験	28
5.2 偏光度の測定	28
5.3 分光測定	28
5.3.1 二光子吸収によるイオン化	28
5.3.2 オプトガルバニック分光測定	29
5.4 同位体分離試験	30
6. おわりに	45
参考文献	46

1. はじめに

白金族元素は産業界の様々な分野において有用な元素であるが、それらを資源として保有している国は限定されており、安定供給の観点から供給源の多様化を図ることが望ましい。一方、原子炉の使用済燃料中には核分裂生成物や超ウラン元素として各種の元素が生成しており、白金族元素も含まれている。燃焼度30000MWd/tの使用済燃料では、核分裂生成物の量は燃料 1トン当たり約30kgになり、白金族元素はその10%を占めている^{1), 2)}。これらの白金族元素は再処理工程において不溶解残渣としてフィルターに捕集される。この白金族元素を分離回収して天然の資源と同様に利用することができれば、白金族元素の安定供給が可能となる。ただし、原子炉で生成された白金族元素には放射性の同位体が含まれている。特にパラジウムには長半減期の放射性同位体、 ^{107}Pd (半減期 6.5×10^6 年)があり、回収されたパラジウムを利用するにはこの放射性同位体を取り除く必要がある。原子炉で生成されたパラジウムから放射性同位体を分離してクリーニングするためには、大きな分離係数が得られると考えられるレーザー同位体分離法が有効である。

また、昭和62年に改定された「原子力開発利用長期計画」に、フェニックスプロジェクトに関して『高レベル放射性廃棄物に含まれる核種の半減期、利用目的等に応じた分離(群分離)を行い、有用核種の利用を図るとともに、長寿命核種の短寿命核種又は非放射性核種への変換(消滅処理)を行うことは、高レベル放射性廃棄物の資源化とその処分の効率化の観点から極めて重要な研究課題であり、そのための研究開発を日本原子力研究所、動力炉・核燃料開発事業団等が協力して計画的に推進することとする。』と定められている。この長計に基づいて、事業団では先端技術開発室において不溶解残渣からの白金族元素を分離回収する技術の研究開発とともにレーザーによる ^{107}Pd の同位体分離技術の開発を実施してきた。^{3)~11)}

2. 本研究の概要

2. 1 レーザー同位体分離法の概要

原子、分子のスペクトルに同位体効果が発見されて以来、原子、分子の同位体に対する選択的な励起そしてそれに続く光化学、光物理的なプロセスにより同位体を分離することが試みられてきた^{1,2)}。1992年にはランプを使って塩素の同位体分離が行われたが^{1,3)}レーザーの出現以降その光学的な特性をいかして原子、分子の同位体のレーザーによる同位体分離研究が行われている。

レーザーによる同位体分離が可能となるには、次の4つの条件が満たされることが必要である。

- 1) 原子、分子の吸収スペクトルに同位体による違い（同位体シフト）があること。
- 2) 出力、繰り返し数、パルス幅、ビームの質、単色性そして波長といった点で条件を満足するレーザーが存在すること。
- 3) 選択的に励起された原子、分子を他の原子、分子と分離できる光化学的光物理的なプロセス（電離、解離、化学反応等）が見出せること。
- 4) 選択的に励起された原子、分子が分離プロセスが完了するまでは、競合する他の光化学的、光物理的なプロセスにうちかって、その状態を維持できること。（エネルギー移動、緩和の速度が分離プロセスの速度より十分遅いこと。）

原子、分子の吸収スペクトルには、同位体シフトがある。同位体シフトは、原子の吸収スペクトルでは、図2-2に示されるように原子核の質量効果、体積効果等に起因するものである。

同位体シフトを使って注目している同位体だけを選択的に励起した後の分離プロセス（光物理的）の一つが光電離である。これは選択励起された原子をさらに強いレーザー光によって電離し、電場、磁場等を使って中性の他の同位体から分離する方法である。この同位体分離プロセスの原理をエネルギー準位図で示したのが図2-3である。なお、電離に使用されるレーザー光は励起されていない他の同位体の非共鳴的な電離が起こらないような波長及び強度でなければならない。一般的に励起状態にある原子の電離断面積は、かなり小さいため、電離用のレーザーは選択励起に使うレーザーに比べ大出力を要求される。しかし、電離プロセスの前にもう一段選択励起のプロセスを加えて、三段階で電離する方法では電離用レーザーの対する要求がゆるやかになる。また多電子系の原子では図2-4に示すように、原子の第一電離エネルギーよりも高い極限エネルギーを持つエネルギー準

位の系列が存在し、このエネルギー準位に原子が励起されると、外部からのエネルギーが供給されなくてもそれに引き続いて電離が起きる。この現象を自動電離という。この自動電離を利用して電離すると直接に電離するより高い確率で光電離できる。

その他の光物理的な分離プロセスとしては、分子を電離して分子イオンを回収する方法、原子ビームまたは分子ビームにその原子、分子が吸収する波長のレーザー光を照射して着目している同位体またはそれを含む分子を選択的に偏向させる方法、光の圧力を使う方法¹⁴⁾、光泳動現象を利用する方法¹⁵⁾、膜における気体透過へのレーザー照射の効果を利用する方法¹⁶⁾等が考えられている。

着目している同位体を含む分子を選択的に励起し、光化学反応や光解離によって、着目している同位体を含まない分子から分離するのが、光化学的な分離プロセスの代表例である。光解離のプロセスには様々なものがあるが、図2-5に代表例を簡略化した分子のエネルギー準位図で示す。第一のレーザー光によって分子を選択的にある振動準位または結合性の電子励起状態に励起し、さらに第二のレーザー光で解離性の電子励起状態に励起すると、分子は解離する。また分子の解離エネルギーより高いエネルギー状態にある結合性の電子励起状態に分子を励起すると、結合性の電子励起状態と解離性の電子励起状態の間の相互作用により、分子が解離性の電子励起状態を経て自動的に解離する。これを前期解離という。

多原子分子の場合には、強力な赤外レーザーを照射すると多数の赤外光子を効率良く同時に吸収して、その分子が解離する現象がある。これは赤外多光子解離と呼ばれ、適当な波長を選ぶか、複数の波長を使って選択的な励起を行うと、同位体分離が可能となる。赤外多光子解離のプロセスを図2-6に示す。

2. 2 ^{107}Pd の分離と円偏光を用いたレーザー同位体分離法

不溶解残渣から分離回収された白金族元素には、図2-1で太枠で示したような放射性同位体が含まれている。ルテニウム、ロジウムの場合には、その半減期が短いため所定の時間が経過すれば放射性同位体は減衰するが、 ^{107}Pd は半減期が653万年と長い。従って ^{107}Pd については積極的に同位体分離を行って、許容されるレベルにまで ^{107}Pd を除去する必要がある。

^{107}Pd の同位体分離の作業物質にパラジウム原子を選び、光電離法で分離しようとすると、図2-7に示すようにパラジウムの同位体シフトがレーザーの発振線幅に対して小さすぎるうえ、ドップラー効果により広がった吸収線幅のほうが同位体シフトより大きくなるため ^{107}Pd を選択的に励起、電離することは困難であると考えられてきた。

ところで、偏光を利用したレーザー同位体分離法の概念がZel'dovichとSobel'man¹⁸⁾によって1975年に、そしてBallingとWright¹⁹⁾によって1976年に提案された。この方法は発振線幅の狭いレーザーを必要としないことが特長であり、利点でもある。そこで、ローレンスリバモア研究所のChenは同様な原理に基づいて、 ^{105}Pd 、 ^{107}Pd の核スピン

が5/2 で他の同位体の核スピンの0であることに着目し、原子が円偏光の光を吸収する時の角運動量選択則と核スピンの生じるエネルギー準位の超微細構造を利用して、左旋回の円偏光レーザー光により核スピンの0でないパラジウムの同位体を他の核スピンの0の同位体から分離する方法を提案した¹⁷⁾。原子が偏光した光を吸収する時の選択則として、遷移する順位間の全角運動量子数の変化が所定のものに限られるという事が量子力学により導かれている。パラジウム原子が左旋回の円偏光の光を吸収するときの角運動量選択則は(1)式のように表される。これは左旋回の円偏光の光を吸収する時は、下位のエネルギー準位より1だけ大きな量子数mを有するエネルギー準位への遷移だけが許容されるということの意味する。

$$\left. \begin{array}{l} \Delta m_J = +1 \quad (\text{核スピンの0の同位体}) \\ \Delta m_F = +1 \quad (\text{核スピンの0でない同位体}) \end{array} \right\} \text{----- (1)}$$

ここで、 Δm は遷移に係わる準位間の量子数mの差である。Jは電子の全角運動量を、Fは核スピンIを含めた原子の全角運動量を表し、 $F = I + J$ である。

またパラジウムでは¹⁰⁷Pd、¹⁰⁵Pdの核スピンの5/2であり、他の同位体¹⁰⁴Pd、¹⁰⁶Pd、¹⁰⁸Pd、¹¹⁰Pdの核スピンの0である。奇数質量数のパラジウムは、核スピンの0ではないため、核スピンの相互作用により、エネルギー準位に複雑な超微細構造が生じる。一方偶数質量数のパラジウムでは核スピンの0であるため、超微細構造はない。これらのことを組み合わせると、図2-8に示すような同位体選択性のある励起電離プロセスが可能となる。

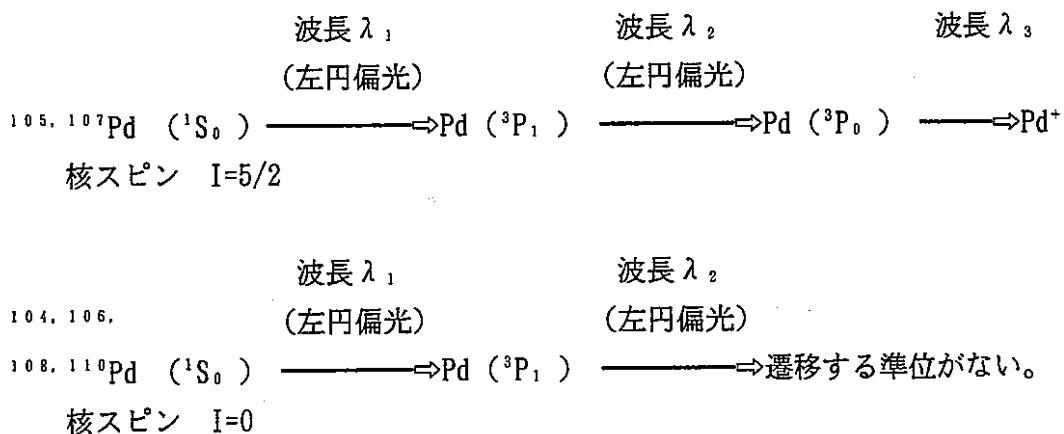


図2-8 パラジウムのレーザー同位体分離プロセス

図2-9のエネルギーレベルダイアグラムに示すように、第一段の励起準位として 3P_1 を選ぶと、そのエネルギー準位へ遷移するのに必要となる光の波長 λ_1 は276.3nmで紫外域にある。左旋回の円偏光レーザー光では、 ^{107}Pd 以外に ^{105}Pd 及び核スピンの0の同位体のうちのいくらかが、このエネルギー準位へ励起される。第二段の励起準位として 3P_0 を選び、同じく左旋回の円偏光レーザー光 λ_2 を使用すると選択則によって 3P_1 に励起されたパラジウムのうち核スピンの0でない同位体だけが、 3P_0 に励起される。 3P_0 に励起されたパラジウムの同位体は第三のレーザー光 λ_3 により電離され、電場・磁場によって中性の他の同位体から分離される。パラジウム原子の電離に使用する第三のレーザー光 λ_3 は円偏光である必要はない。この分離スキームによって原理的にパラジウムの核スピンの0でない同位体である ^{107}Pd と ^{105}Pd が、その他の同位体から分離できることになる。

この方法はPdのほかにMg、Ca、Zn、Sr、Cd、Ba、Hg、Yb、C、Si、Ge、Sn、Sm、Pb、Puの各元素について核スピンの0の同位体と0でない同位体の分離に適用できる可能性がある。

Ru-101 34%	Ru-102 34%	Ru-103 ~700PPM ~0.1Y	Ru-104 24%	Ru-106 5% ~1Y	
Rh-102 ~150PPM ~0.5Y	Rh-102m ~250PPM ~3Y	Rh-103 ~100%			
Pd-104 19%	Pd-105 25%	Pd-106 27%	Pd-107 16% 6.5X10 ⁶ Y	Pd-108 10%	Pd-110 3%
Kr-83 11%	Kr-84 30%	Kr-85 8% 10.7Y	Kr-86 51%		
Sr-88 45%	Sr-90 55% 28Y				
Cs-133 38%	Cs-134 5% 2Y	Cs-135 12% ~10 ⁶ Y	Cs-137 45% 30Y		
Pm-146 ≤1% ~2Y	Pm-147 ~100% 2.6Y				

J. W. Dubrin, LLNL

図 2 - 1 生成元素とその同位体

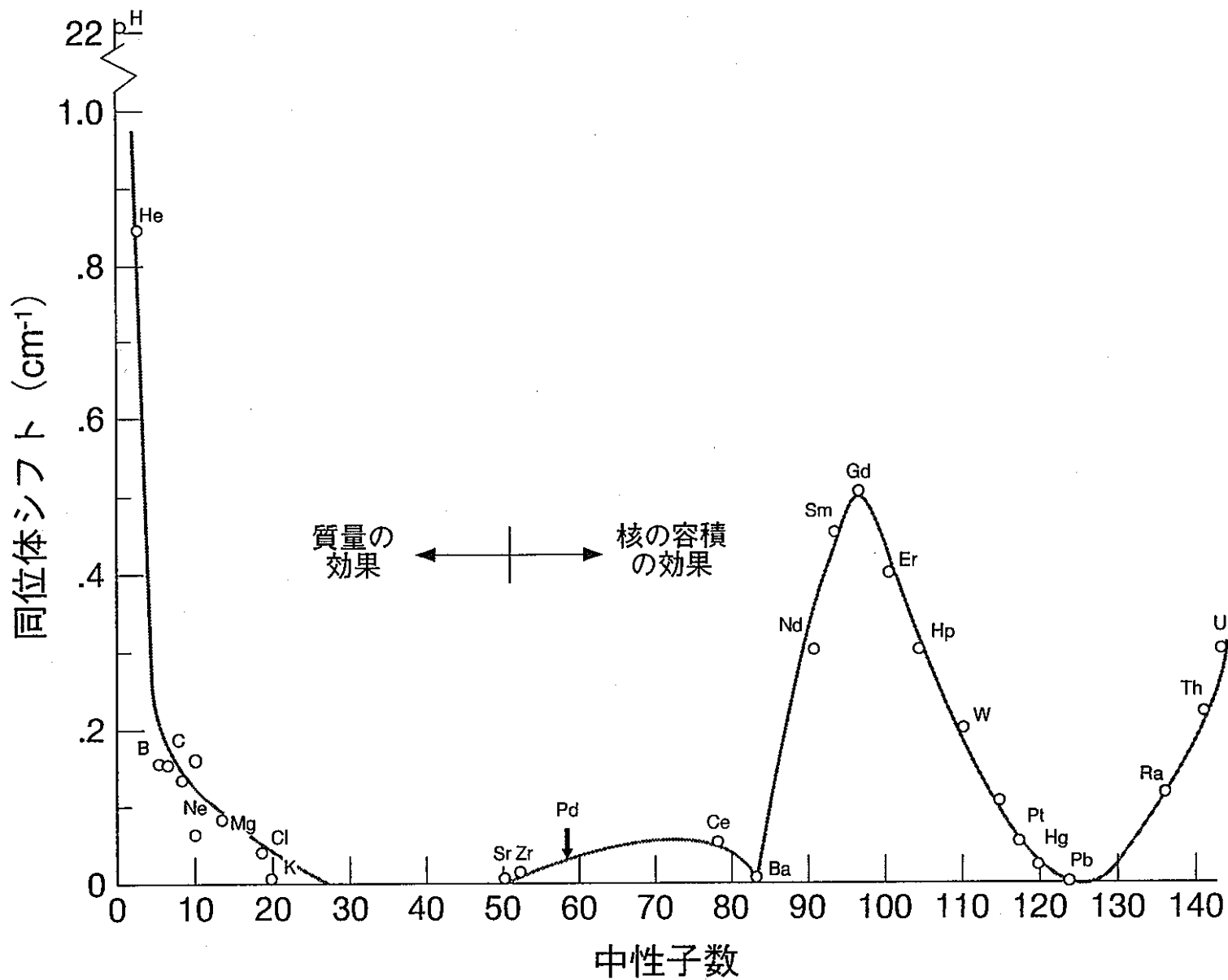


図 2 - 2 同位体シフトと中性子数の関係

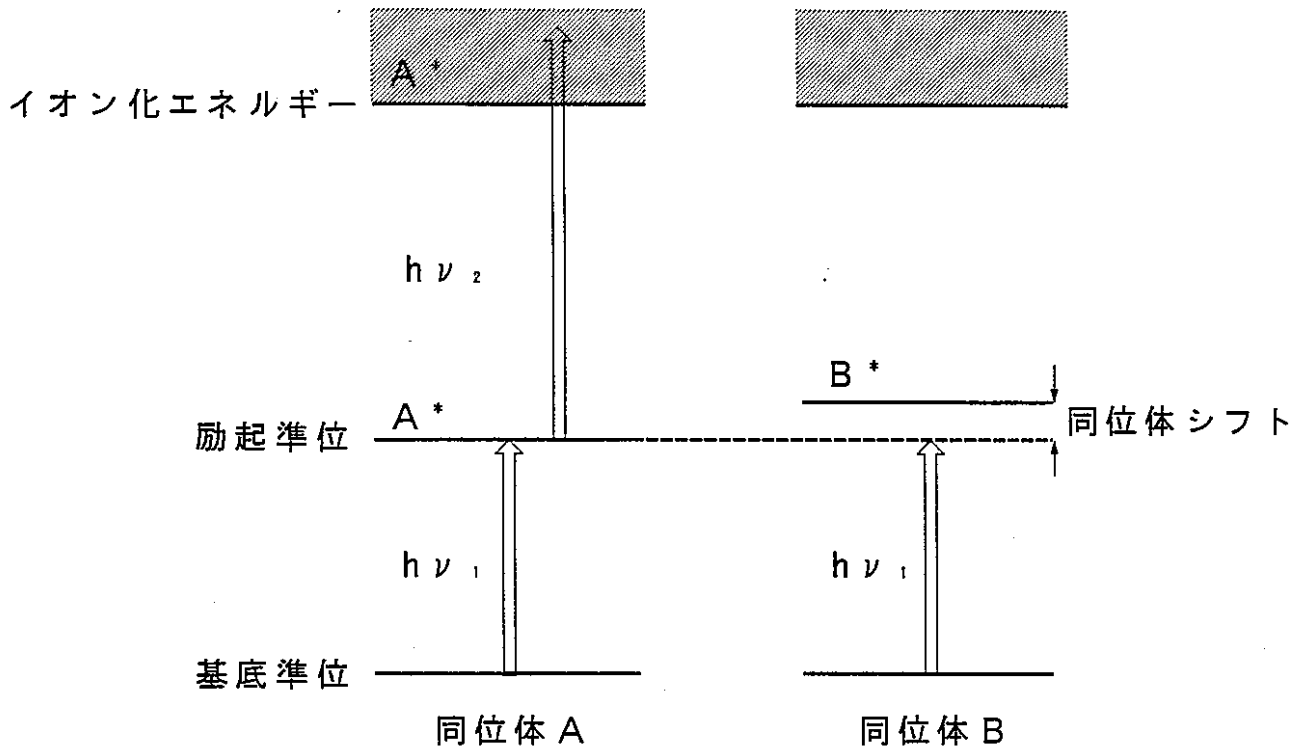


図2-3 光電離によるレーザー同位体分離法の原理

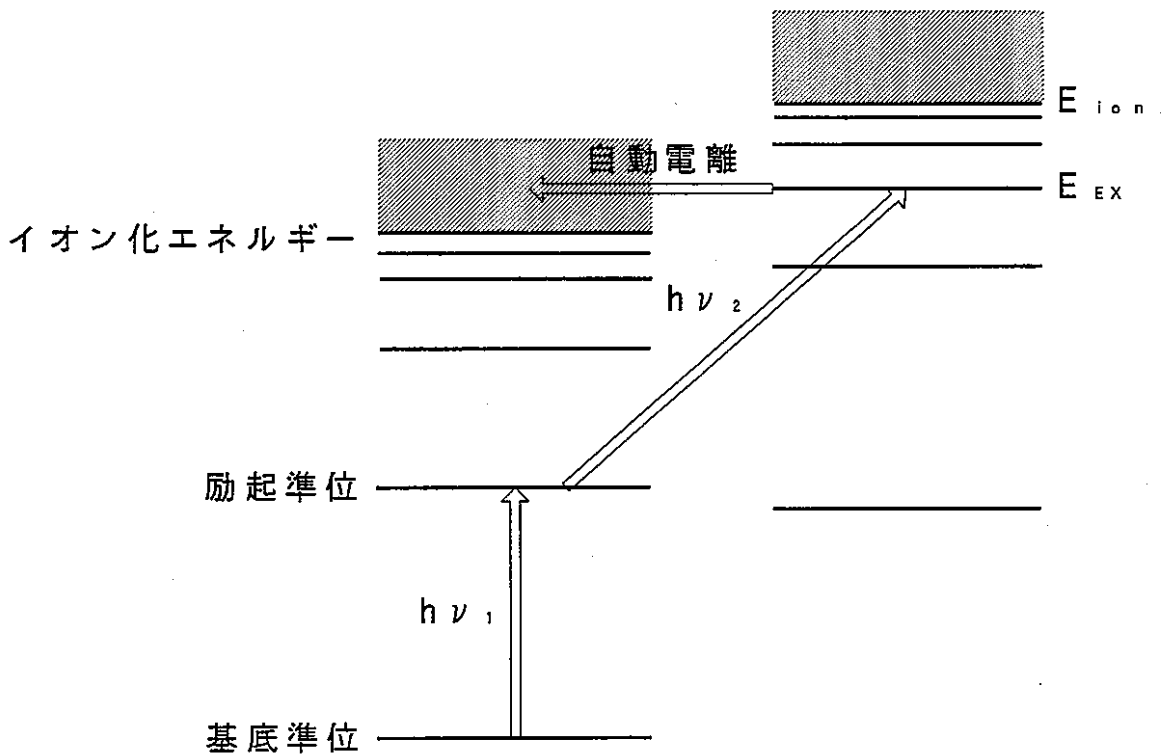


図2-4 自動電離プロセスの概念図

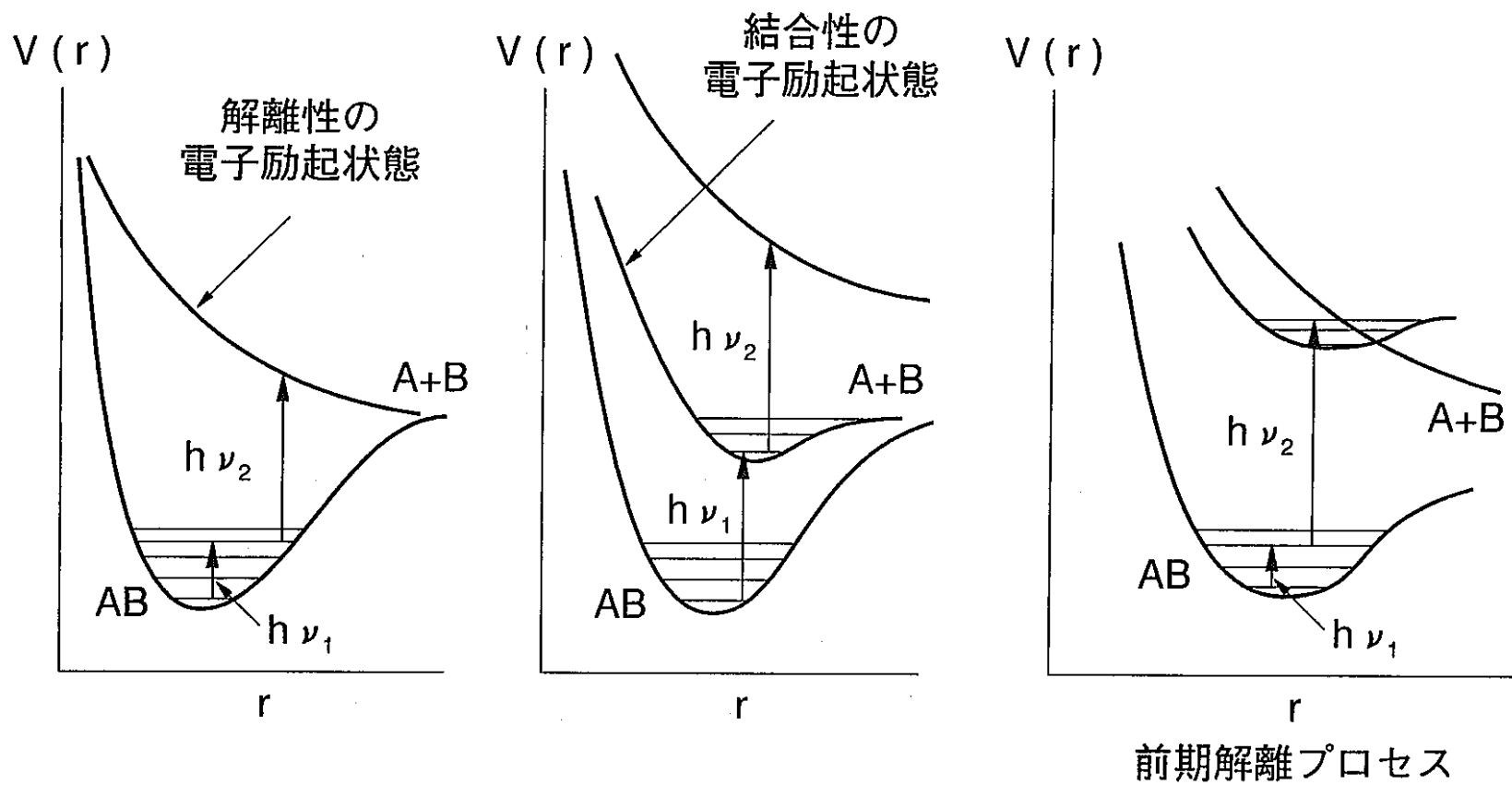


図 2 - 5 光解離のプロセス

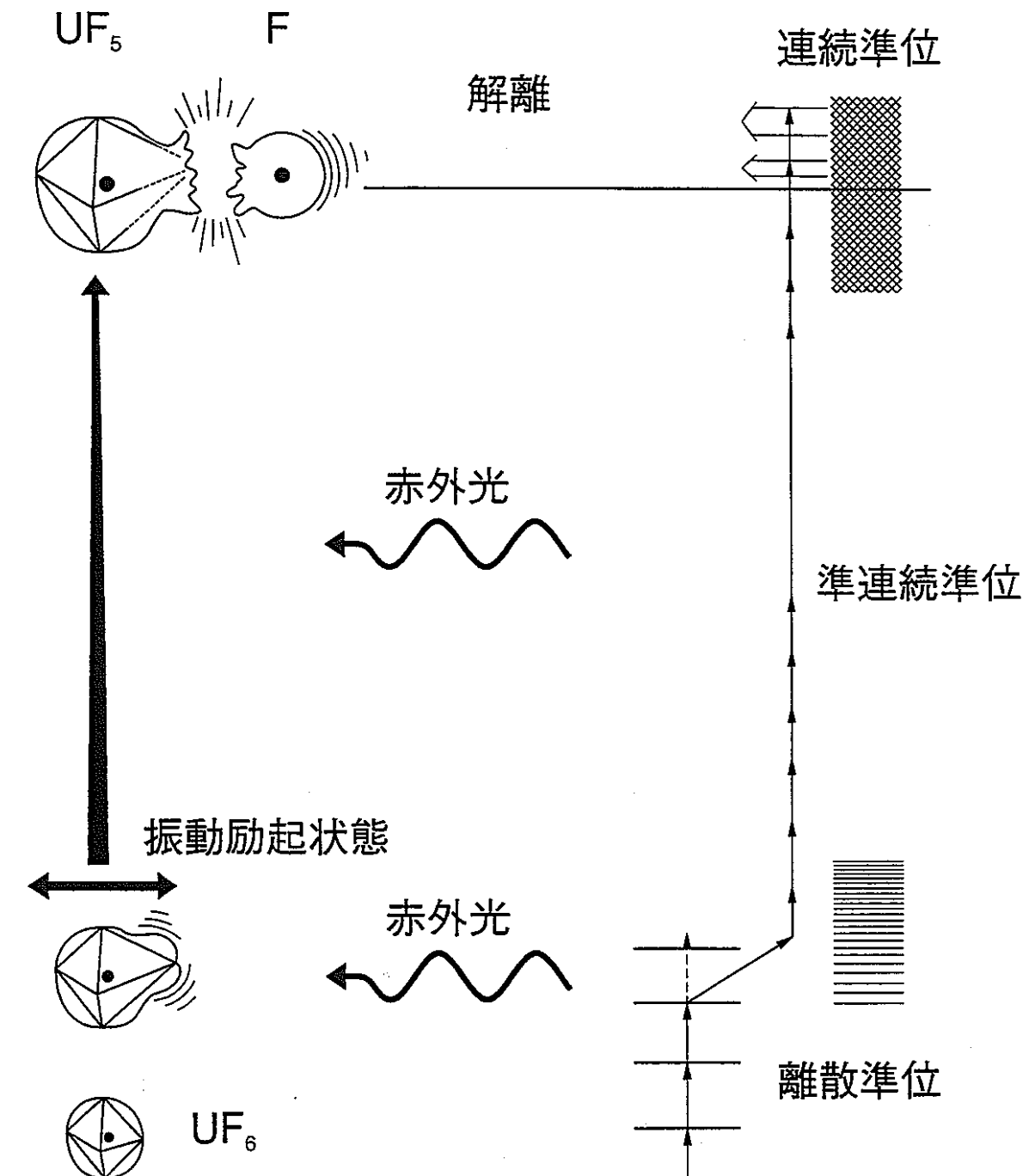


図 2 - 6 赤外多光子解離のプロセス

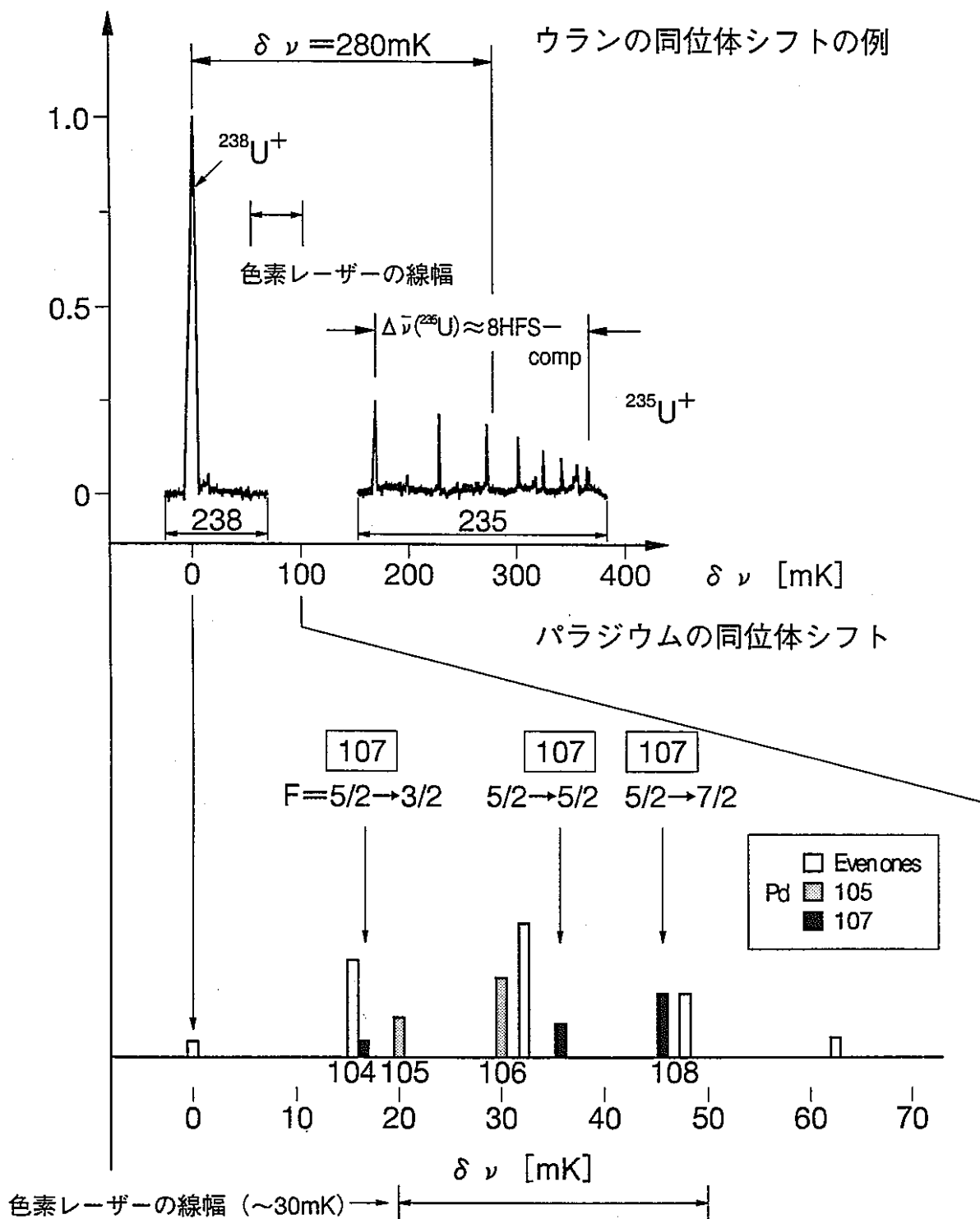
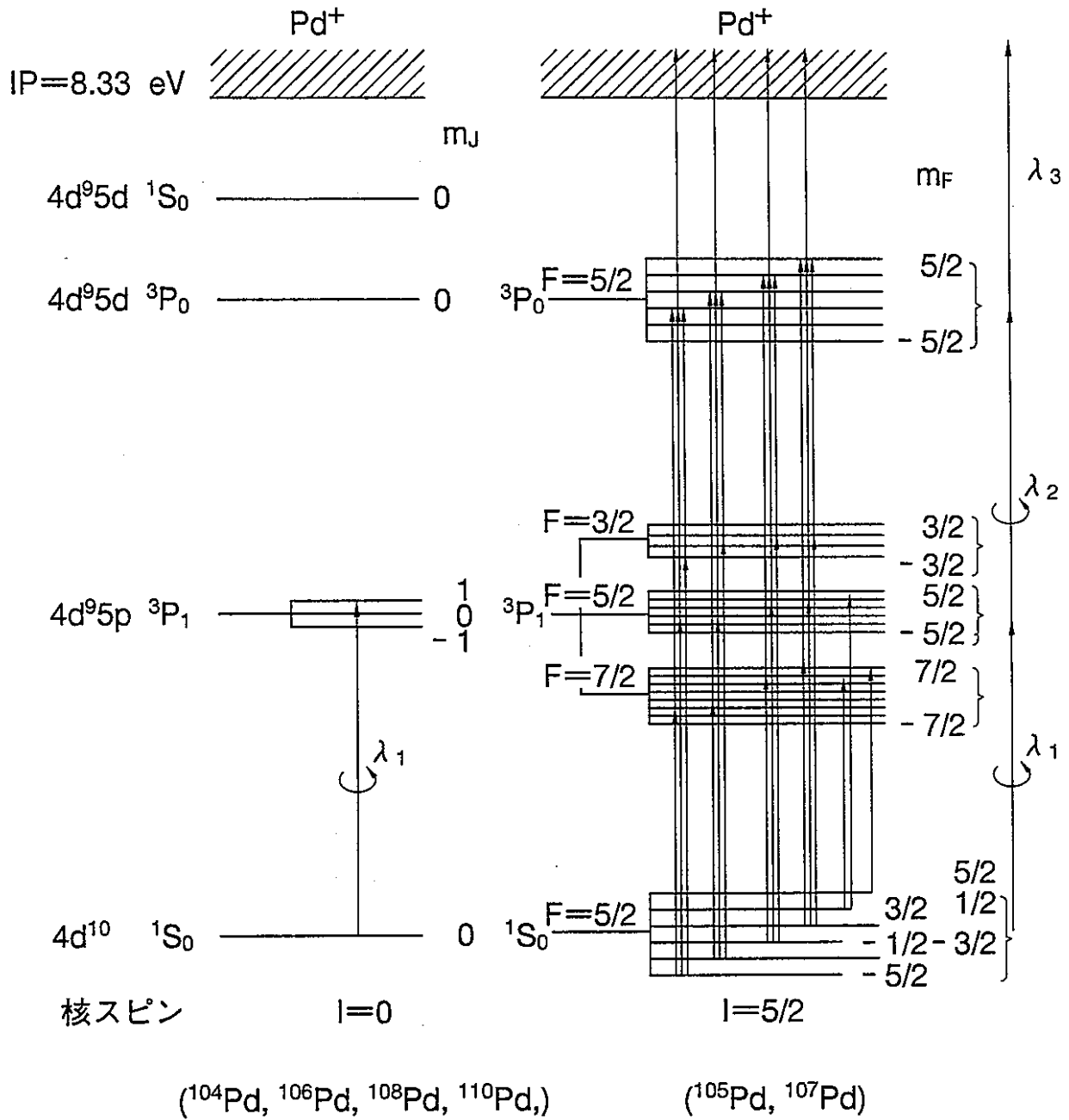


図 2-7 パラジウムの同位体シフト



角運動量選択則 $\Delta m_J = +1$ ($F=I+J$) $\Delta m_F = +1$

図 2 - 9 パラジウムのエネルギーレベルダイアグラム

3. 試験装置

試験装置の概要を図3-1に示す。装置はパラジウムの原子蒸気を発生させる真空チャンバー、パラジウムの選択的な励起電離用のレーザーシステム及び光電子増倍管、四重極型質量分析器を備えた蛍光、光電離イオン測定システムから構成される。

レーザーシステムには三台の色素レーザー及びそれらをポンピングするNd:YAGレーザーが含まれる。Nd:YAGレーザーは発振繰り返し数10Hz、パルス幅10nsecで基本波(1064nm)の出力は1パルスあたり1.2Jである。この基本波を非線形光学結晶〔KH₂PO₄、名称KDP〕によって第二高調波(532nm)に変換し、その一部をさらにKDPによって第三高調波(355nm)に変換した。これらの高調波をダイクロイックミラーで相互に分離することによってNd:YAGレーザーの第二高調波と第三高調波を同時に使用できるようにした。分離後の第二高調波、第三高調波の出力は、それぞれ約195mJ、185mJであった。三台の色素レーザーを二つの第二高調波と一つの第三高調波で同時にポンピングするために、波長変換の過程で変換されずに残った基本波を再度第二高調波に変換できるようにNd:YAGレーザーに光学系を増設し、約120mJの出力の第二高調波を得た。Nd:YAGレーザーの第二高調波でポンピングされた色素レーザーの出力(552.6nm)を非線形光学結晶〔β-BaB₂O₄、名称BBO〕により第二高調波(276.3nm)に変換し、プリズムにより未変換の552.6nmの光と276.3nmの光を分離して第一段の選択励起用のレーザー光を得た。BBOの角度整合により基本波を第二高調波へ変換させるので、角度のトラッキングを自動化するためにオートトラッカーを使用した。使用した色素はローダミン19である。色素レーザー光のパルス幅は約15nsecであり、仕様上はエタロンを装着していない状態で約6GHzの発振線幅を有する。第二高調波に波長を変換すると、一般的にレーザー光の発振線幅は広がり、パルス幅は狭くなる傾向がある。未変換のレーザー光の出力をカロリメーターにより測定し、第一段の選択励起用色素レーザーの出力モニターとした。

Nd:YAGレーザーの第三高調波でポンピングされた色素レーザーに色素としてクマリン500を使用して第二段の選択励起用の521.0nmのレーザー光を得た。これら2つのレーザー光の偏光を水晶製の1/4波長板により左旋回の円偏光に変換した。

電離用レーザー光は第三の色素レーザーにより発生させた。パラジウムの選択励起用の波長として276.3nmと521.0nmを使用した場合、第一イオン化エネルギーから計算される電離用レーザー光の波長は850nmより短いものであればよいことになる。また偏光に関しては円偏光である必要はない。276.3nmの光を一方の入射窓から真空チャンバー内に照射し、残りの二波長の光を550nmより短波長の光を反射し、それより長波長の光を透過させるダイクロイックミラーによって一本のビームに結合させて反対方向の入射窓から真空

チャンバー内に照射した。

図3-2に真空チャンバー及び蛍光、光電離イオン測定システムを示す。水冷した銅製ルツボに入れたパラジウムを電子ビーム衝撃によって加熱溶解し、発生した原子蒸気を数組のコリメーターを通すことによって原子ビームとした。コリメーターは開口部が5mm×5mmの正方形で、合計6枚で構成されている。このコリメーターは通常は接地されているが、熱電離イオンの除去を行う必要があるときは適当な電位が印加できるようになっている。また、平行平板電極の近傍に熱電子放出用のフィラメントを組込んで、四重極型質量分析器の校正用イオン源として用いた。このフィラメントはレーザー照射時には、原子蒸気流中から退避させられるように可動式となっている。水晶発振式の膜厚計より得られる蒸着速度と二色温度計で測定したパラジウムの蒸発面の表面温度からレーザーが照射される領域のパラジウムの原子数密度Nを(2)式により計算で求めた。

$$N = (a \times \rho) / (v \times m) \text{ ----- (2)}$$

ここで、aは蒸着速度 (cm/sec)、 ρ はパラジウム金属の密度 (g/cm³)、vは温度Tの蒸発源から飛び出した原子の速度 (cm/sec) $v = (2kT/m)^{1/2}$ 、mはパラジウム原子の質量 (g) である。通常の試験ではレーザー照射領域において $N = 10^{10}$ 個・cm⁻³ となるように電子銃の出力を調整した。

レーザーにより生成されたパラジウムイオンを平行平板電極により原子ビームに対して垂直方向に偏向させて四重極型質量分析器に導入した。平行平板電極には通常、四重極型質量分析器側の電極に45V、反対側の電極に50.8Vの電位を印加した。この電圧は、イオンが10eV以上のエネルギーを持たないような電位差に設定される必要がある。レーザー照射によってパルス的に生成するイオン電流信号をロックインアンプまたはボックスカー積分器を用いて位相敏感検出法により信号処理した。本研究では主として10Hzで発振するレーザーの同期信号を参照信号としてロックインアンプによる信号処理を行った。

光学系の配置を図3-3に示す。図3-3にはエネルギーのモニター系としてのジュールメーター、カロリメーター等も示した。レーザー出力のモニターは、以下のように行った。10Hzの繰り返し数で発振させた状態で、カロリメーターを使用してNd:YAGレーザーの第二高調波及び第三高調波の出力の測定を行った。この時に両高調波の出力を最適化するために、第二高調波発生用KDP及び第三高調波発生用KDPの位相整合角度を微調整した。さらに第二高調波については、色素レーザーへNd:YAGレーザーの光を導くミラーからの透過光を高感度のカロリメーターにより測定して試験期間中のNd:YAGレーザー光出力のモニターとした。これらのカロリメーターはレーザー光軸を遮る形で挿入されて

いるので、色素レーザーを発振させるため光軸から退避させた。

第二高調波（276.3nm）は適宜レーザー光軸中へ直接ジュールメーターを挿入して、オフラインでエネルギーを測定し、オシロスコープやボックスカー積分器による100ショット分の移動平均の処理を行った。試験で設定されるエネルギーが測定システムの測定下限値である1 μ J より小さい第一段の選択励起用のレーザーの場合は、ニュートラルデンシティフィルターを外した状態でのレーザー光の出力とフィルターの光学濃度から計算により求めた。電離用のレーザー光はビームスプリッターにより分離してジュールメーターによりエネルギー測定を行った。このジュールメーターの出力はボックスカー積分器により100ショット分を移動平均してレコーダーに連続的に記録した。真空チャンバー直前のレーザー出力は分離試験に先立って測定しておいた値を採用し、試験中はモニターしなかった。

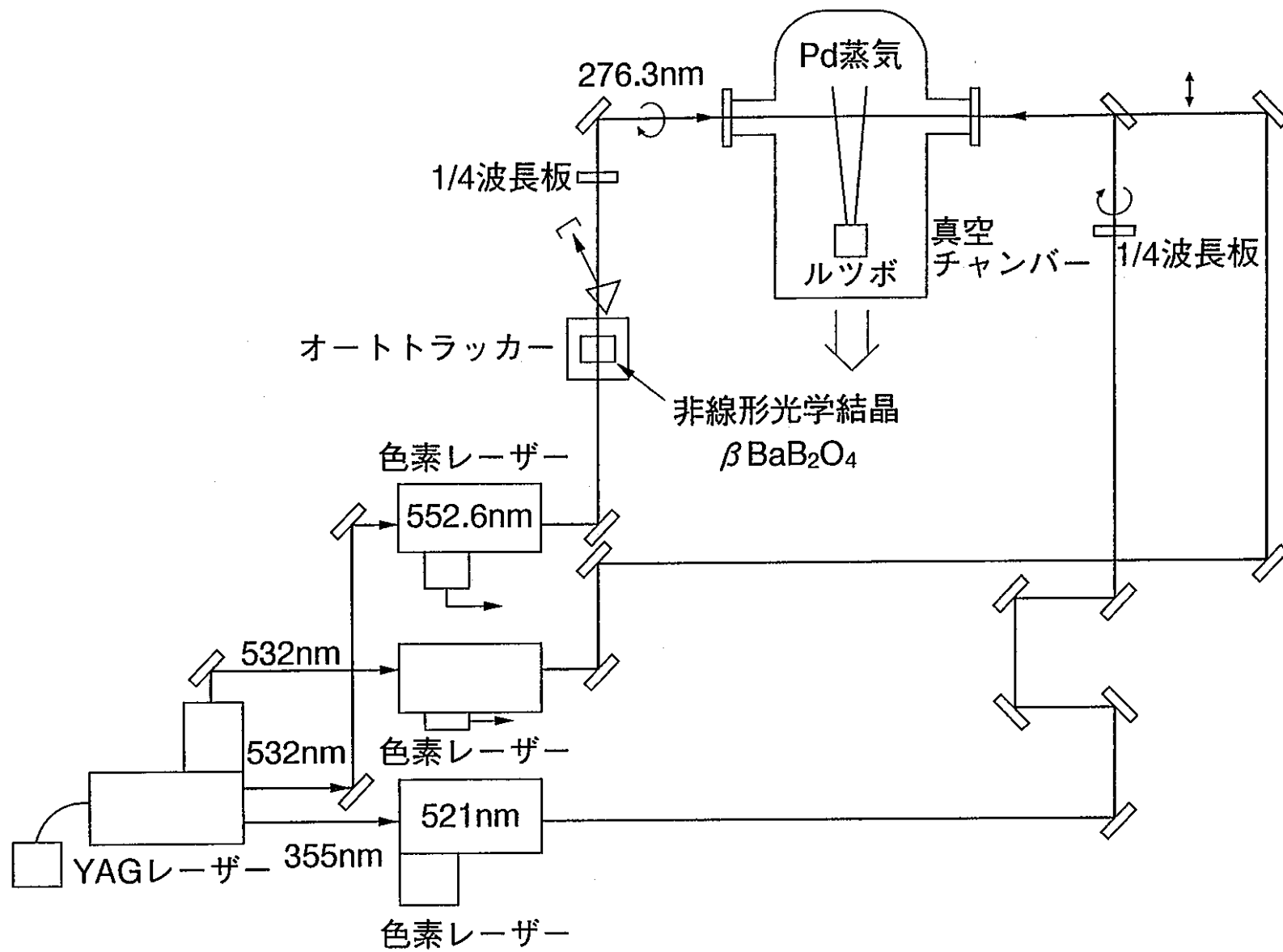


図 3 - 1 試験装置の概要

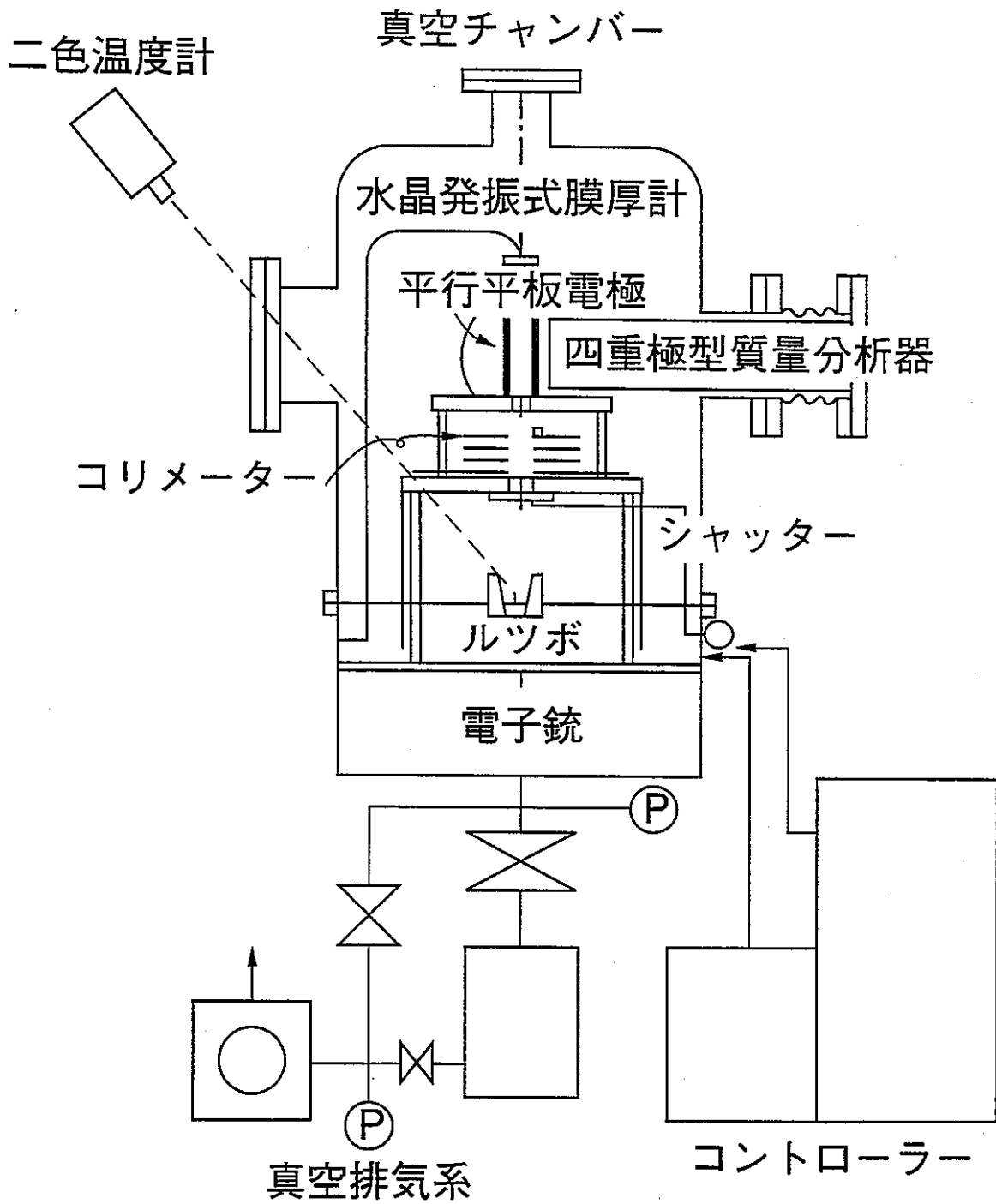


図3-2 真空チャンバーの概略

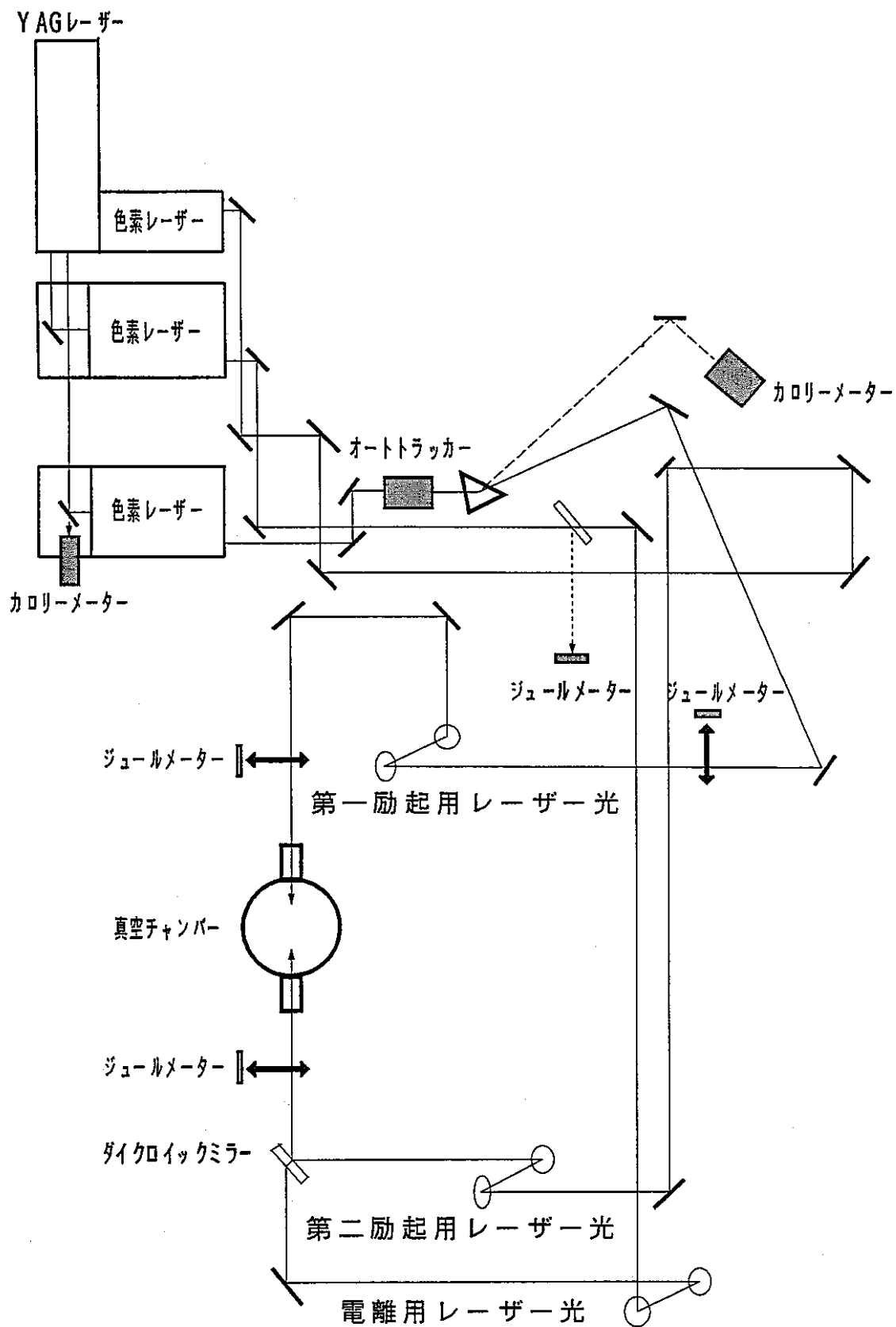


図3-3 レーザーシステムの計測系

4. 試験項目及び試験方法

現在のところ、不溶解残渣より回収したパラジウムを試験に使用することはできないので、コールド試験として天然のパラジウムを試料として、そこに含まれている ^{105}Pd を他の同位体から分離する原理実証試験を実施した。

^{105}Pd は ^{107}Pd と同じ核スピン5/2 を持ち、天然にある唯一の奇数質量数の同位体である。 ^{105}Pd が同位体分離できれば ^{107}Pd も原理的には分離できることになる。なお、天然のパラジウム及び回収されたパラジウムに含まれている各同位体の組成を表4-1に示す。

4. 1 パラジウムの蒸発特性測定試験

同位体分離試験において、パラジウムの原子数密度を所定の値に維持するためには、電子銃のエミッション電流と蒸発量の関係を把握しておく必要がある。既報³⁾において報告した蒸着速度（蒸発速度）と電子銃エミッション電流の関係、電子ビームをスイープさせた時の蒸着速度（蒸発速度）と電子銃エミッション電流の関係、蒸発表面温度と電子銃エミッション電流の関係を図4-1～4-2に示す。

その後の試験において長時間の連続蒸発試験を行うとルツボ中のパラジウムの表面温度の上昇や酸化物等不純物の生成により原子数密度が変動しやすくなることが判明した。そこで1～2時間連続的に蒸発を行い、その間のパラジウムの表面温度の変化を測定した。あわせて所定の蒸着速度を維持するのに要する電子銃エミッション電流値の経時変化も測定した。温度測定用窓板にパラジウムが蒸着して温度の測定ができなくなるのを避けるために窓の位置を蒸発源から遠ざけて設け、さらにシャッターによって温度測定時のみ蒸発源を見通せるように装置を改造した。この改造により蒸発開始直後から2時間以上にわたって表面温度の変化を測定することができた。

4. 2 偏光度の測定

レーザー光は通常、垂直あるいは水平方向の直線偏光で発振する。直線偏光のレーザー光は水晶製の波長板（位相板 $-\frac{1}{4}$ 波長用）を使用すれば本研究で必要となる左旋回の円偏光に変換できる。円偏光のレーザー光の偏光度を測定するには、図4-3に示したシステムにより、偏光子（検光子）をレーザー光の進行方向を軸として一回転させて、 20° 刻みでレーザー光の出力の変化を測定すればよい。

ここで用いたレーザーはパルス発振をしており、出力の変動が比較的大きい。従って、測定の精度を高めるためにはレーザー出力はカロリメーターを用いて測定する必要がある。カロリメーターが熱的に安定した指示を示すのに1分以上の時間を要する。偏光子を 20° 刻みで一回転させて、合計18点の測定を行うと一回の測定に20分以上の時間がかかることになる。これでは偏光子の角度調整等の作業には使用できない。そこで本試験では検出器にジュールメーター (ED100A及びPRJ-M) を使用して偏光子を 20° 回転させるごとに100ショット分のレーザー出力の平均値を測定する手法を採用した。この方法では、標準偏差がわかるとともに一回の測定が5分以内で行えるようになった。

4. 3 分光測定

4. 3. 1 二光子吸収によるイオン化

パラジウムの同位体シフト、励起、電離の断面積、エネルギー準位の寿命等は同位体分離プロセスを研究する上で重要な役割を果たす分光学的パラメーターである。パラジウムに関しては、その同位体シフトが非常に小さいために高出力狭帯域の波長可変な紫外レーザーが開発されないと個々の同位体に関するこれらのパラメーターは測定できない。本研究では、同位体分離に用いるブロードな発振線幅を持つレーザーを使った二光子吸収によるイオン化のしきい値測定及びパワーブロードニングによる吸収スペクトルの拡がりの観測並びに簡便な装置で高分解能の分光スペクトル測定が行えるオプトガルバニック分光測定を実施した。

パラジウムの同位体分離試験では、第一段の選択励起に276.3nmの紫外光を使用する。一般に、原子に強いレーザー光を照射すると、この光子を二個以上吸収してイオン化する多光子イオン化の現象が起こる。特に二個の光子を吸収する時を二光子イオン化という。この二光子イオン化が起きるレーザー光の強度にはしきい値が存在する。二光子吸収による同位体非選択的なイオン化が起きると、同位体の分離が不可能となるので、このしきい値に関する知見を得ることは重要である。左円偏光のレーザー光 (276.3nm)の強度をパラメーターとして二光子イオン化によって生成したイオン量の変化を観測し、二光子イオン化のしきい値の推定を行った。

測定にあたっては、強いレーザー光の電場によるパラジウムの吸収波長のシフト (シュタルク効果) や、室温の変化による四重極型質量分析器の質量数にずれを考慮して以下のような手順を採用した。まずレーザーの強度を一定に維持し、その波長を掃引しながら二光子イオン化によるイオン電流がピークになる波長を決定する。次にそのピーク位置にレ

レーザーの波長を固定し、四重極型質量分析器を質量数 105を中心として1マス以上にわたって掃引し、質量スペクトルのピーク電流を測定した。レーザー光の強度を変えて、順次イオン電流の変化を観測し、二光子吸収によるイオン化のしきい値を決定した。

ここで、注意を要するのはレーザーの発振線幅が同位体シフトに比べかなり広いので、パラジウムの特定の同位体のみを光を吸収させているわけではないということである。同位体分離を行うにあたっては、第一段の選択励起用レーザー光の強度は二光子イオン化のしきい値より低い値に設定されねばならないが、一方で第一段の選択励起準位への遷移が起きるのに十分な強度が必要となる。

4. 3. 2 オプトガルバニック分光測定

オプトガルバニック分光法は、放電気体等においてプラズマに含まれる原子分子に共鳴する光を照射するとプラズマのインピーダンスが変化する（光ガルバノ効果）ことを利用して、照射するレーザー光の波長を連続的に掃引しながらプラズマが示すインピーダンスの変化をモニターするもので、原子分子のスペクトルを測定する一手法である。²⁰⁾

図4-4に測定システムの概要を示す。図中の回路に一定の放電電流が流れて放電管（ホローカソードランプ）が点灯している状態で、レーザー光を照射して、その波長を掃引する。放電管内の原子（パラジウム）、イオン、バッファーガス（ネオン）がその光を吸収した時に放電状態が変化し、放電電流の変化となって現れる。これをコンデンサーを介して電圧変化としてとらえボックスカー積分器により位相敏感検出法で測定する。この際に同じ原子、イオンでも放電条件によってボックスカー積分器のゲート位置とゲート幅の設定を変える必要がある。

4. 4 同位体分離試験

事前に測定されたパラジウムの吸収波長に第一段の選択励起用レーザーの波長を固定し、ニュートラルデンシティフィルターによってレーザー光の出力を二光子吸収によるイオン化のしきい値より低くなるように設定する。さらに、二光子イオン化が起きていないことを四重極型質量分析器により確認する。次に電離用の第三の波長のレーザー光を反対側から第一段の選択励起用のレーザー光と同軸にして照射する。本試験では電離用のレーザー光の波長は552.6nmを採用した。この状態で第二段の選択励起用の521nmのレーザー光を電離用の第三のレーザー光と同方向から同軸にして照射し、その波長を掃引して¹⁰⁵Pdのイオン電流強度がピークになる波長を測定した。また各レーザー光が同時にパラジウ

ム原子に照射されるようにそれぞれのレーザー光の光路長を調整した。この状態で各レーザーの波長を固定して、四重極型質量分析器で 100 から 111 の範囲の質量数にわたって掃引し、質量スペクトルを測定した。円偏光の旋回方向の違いによって同位体選択性に差があることを確認するために、第一段の選択励起用レーザー光を左旋回の円偏光に固定し、第二段の選択励起用レーザー光を左旋回と右旋回にした時の質量スペクトルを測定し、比較した。また、第二段の選択励起用レーザー光で電離も併せて起こさせる二波長三段階の分離スキームについても質量スペクトルを測定した。

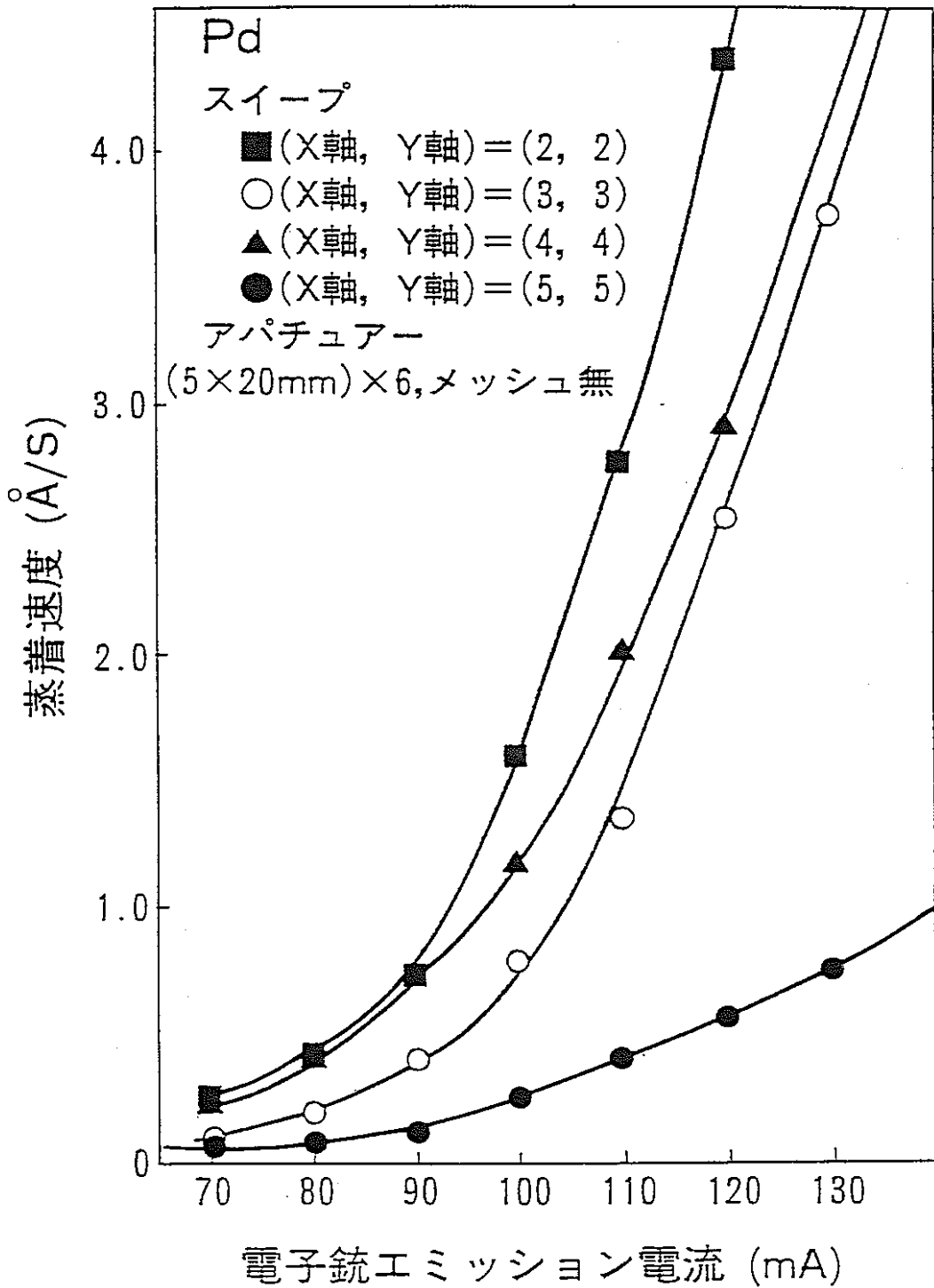


図4-1 蒸着速度と電子銃エミッション電流の関係

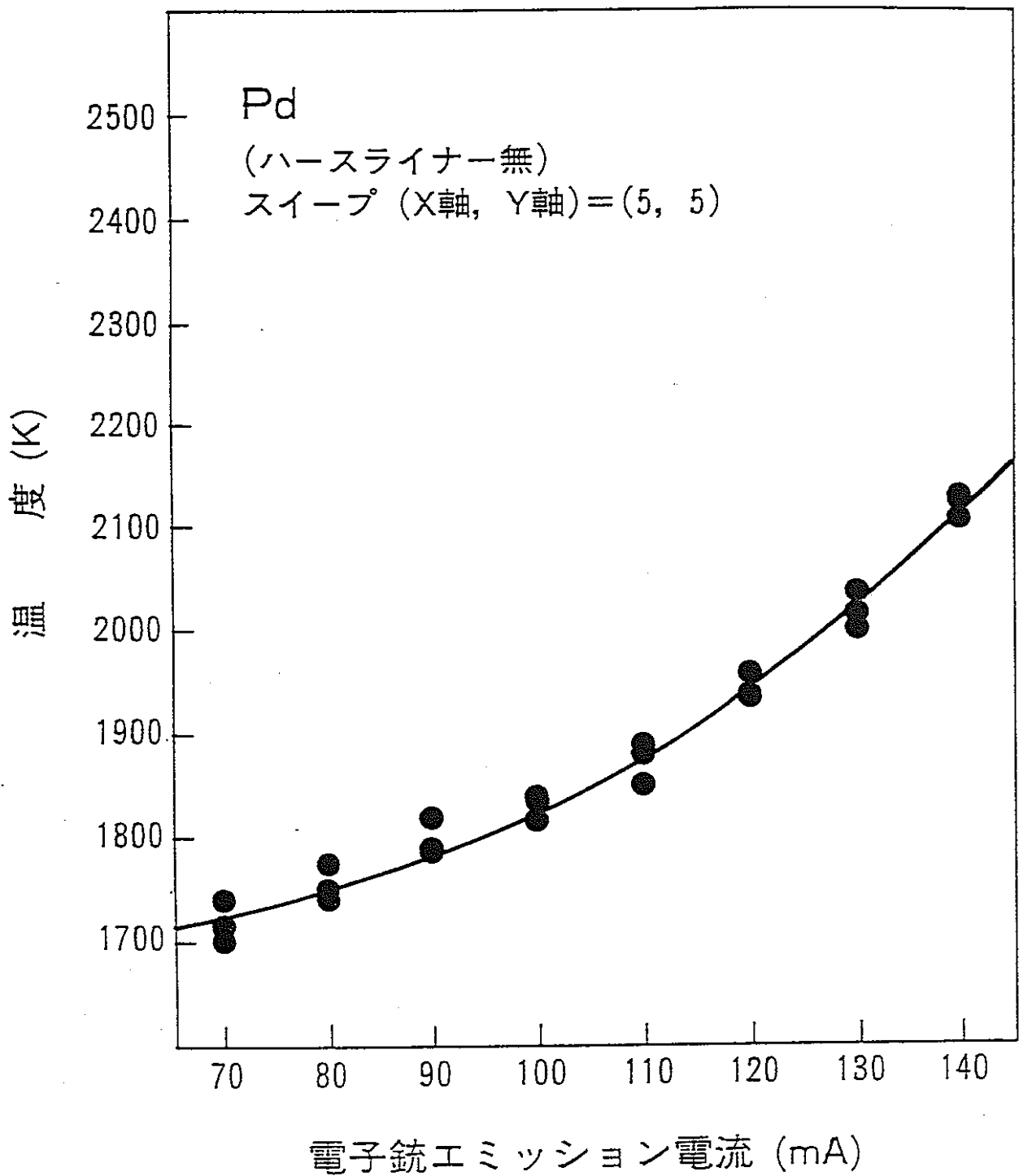


図 4 - 2 蒸発表面温度と電子銃エミッション電流の関係

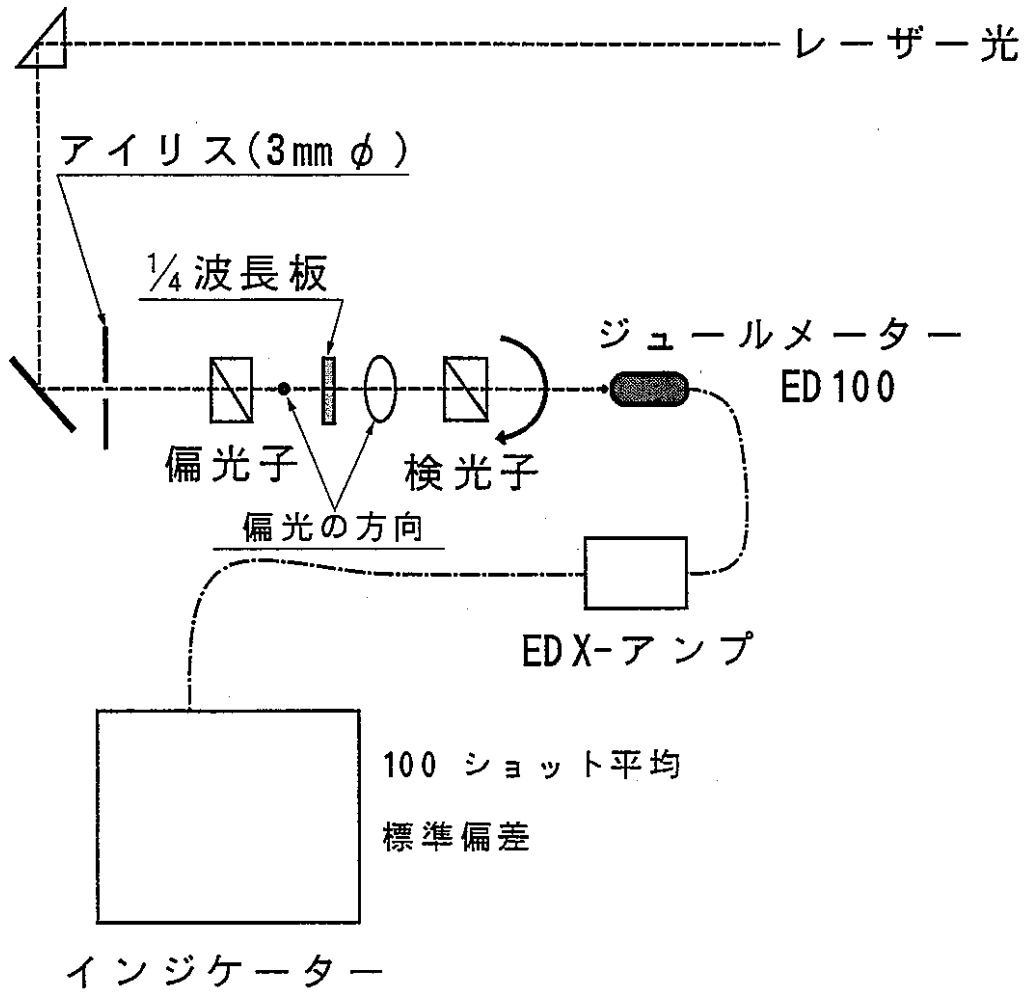


図 4 - 3 偏光度の測定システム

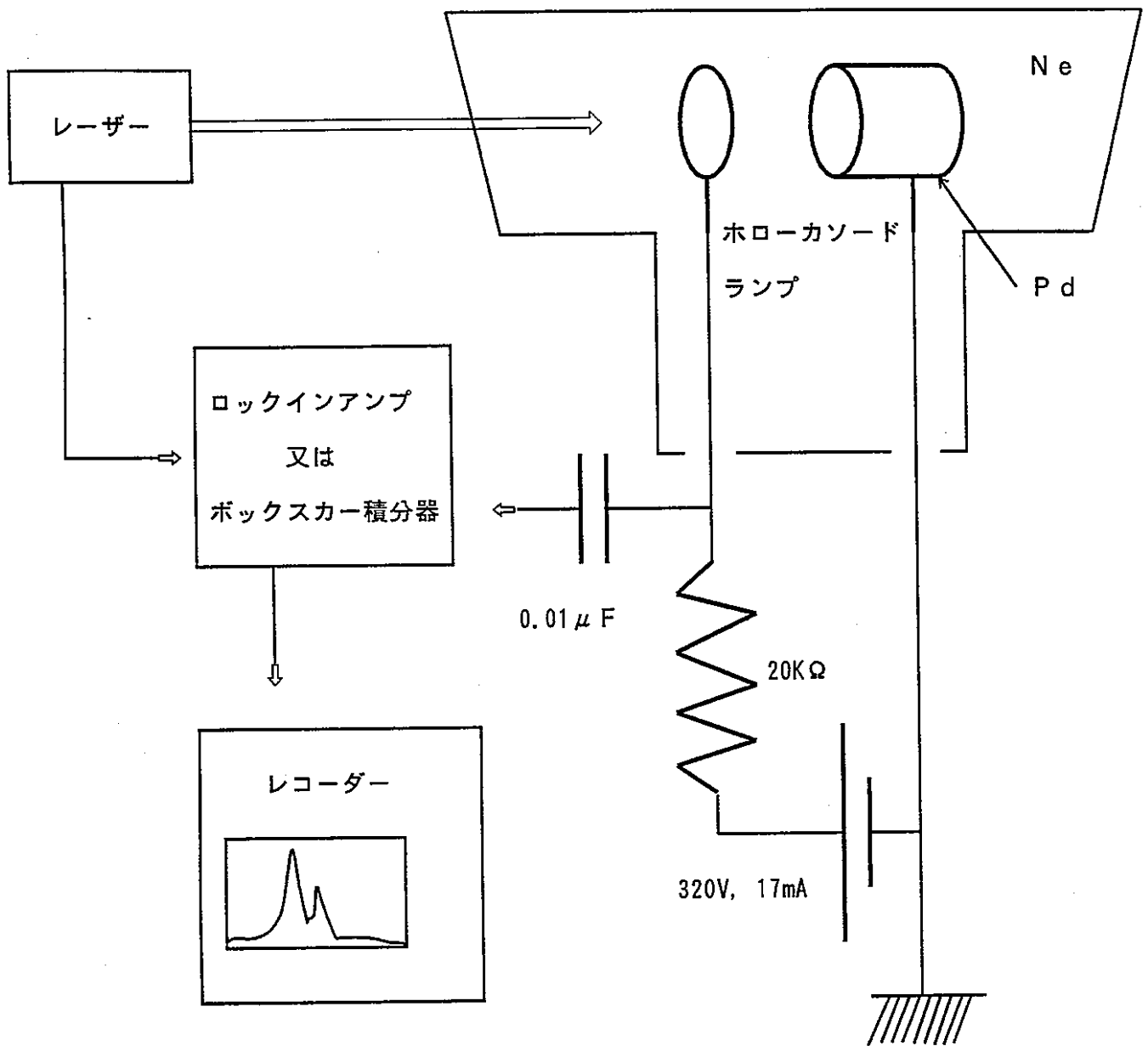


図4-4 オプトガルバニック分光装置の概要

表 4 - 1 パラジウムの同位体存在比

	天然 (%)	回収 (%) **
^{102}Pd	1. 0	
^{104}Pd	11. 0	18. 7
^{105}Pd	22. 2	25. 5
^{106}Pd	27. 3	26. 6
$^{107}\text{Pd}^*$		15. 8
^{108}Pd	26. 7	10. 3
^{110}Pd	11. 8	3. 0

* 6.5×10^6 年 (β^-)

** 28000 MWd/t, 1年冷却

^{235}U - 4%, コード: ORIGEN-79

5. 試験結果と考察

5. 1 パラジウムの蒸発特性測定試験

試験条件である原子数密度 10^{10} 個/cm³を得るのに必要な蒸着速度は0.4～0.6 Å/secであった。数回の試験において蒸着速度を0.4～0.6 Å/secに維持するように電子銃の出力を制御した時の蒸発開始から2時間にわたるパラジウムの蒸発表面温度の変化を図5-1に、その時の電子銃エミッション電流の設定を図5-2に示す。この蒸着速度を維持するために電子銃エミッション電流を90mAから170mAの範囲で調整する必要がある。それによってもパラジウムの蒸発表面温度は1600°Cから最大で1750°Cまで上昇した。ルツボ中のパラジウムの量によって電子銃エミッション電流の設定や蒸発表面の温度に違いが見られるが、本装置で2時間以上試験を継続することが可能であるという結果が得られた。

5. 2 偏光度の測定

図5-3に第一段の励起用レーザー光及び第二段の励起用レーザー光の偏光度の測定結果を一般的な直線偏光のレーザー光の測定結果とともに示す。ここで用いたレーザーの出力変動が比較的大きいため若干のゆらぎはあるが、レーザー光の出力が検光子の回転角によらず一定になっており、円偏光への変換が確認された。

5. 3 分光測定

5. 3. 1 二光子吸収によるイオン化

図5-4に左旋回の円偏光にした276.3nmのレーザー光の二光子吸収によって生成したパラジウムイオンのイオン電流とレーザー光の強度との関係を示す。試験の結果から276.3nmのレーザー光の二光子吸収によるイオン化に関するレーザー光強度のしきい値は、約900W/cm²となった。得られたしきい値の大きさから、第一段の選択励起用のレーザー光が紫外光であるため、パラジウム原子では二光子吸収によるイオン化が容易に起こることが分かった。従って、同位体分離試験では、第一段の選択励起用レーザーの役割である効率よく¹⁰⁵Pdを励起することと二光子吸収によるイオン化を防ぐことの兼ね合いで、レーザー光の強度を設定しなければならない。

この二光子吸収によるイオン化を利用して、パラジウムの吸収スペクトルのパワープロ

ードニングを観測したのが図5-5である。276.3nmのレーザー光の強度を 4.8kW/cm^2 から 560kW/cm^2 までかえた時のレーザー光の波長に対するイオン電流の変化をスペクトルとして測定した。 560kW/cm^2 の強度ではスペクトルがかなり広がっているのが観測された。

5. 3. 2 オプトガルバニック分光測定

オプトガルバニック分光の試験では、放電電圧320V、放電電流17mAの条件で点灯させたホローカソードランプに276.3nmのレーザー光を照射して、得られたオプトガルバニック信号をボックスカー積分器により100ショットの平均処理を行った。レーザーの波長を0.00025nm単位で掃引した時のパラジウムのオプトガルバニックスペクトルを図5-6に示す。

測定に用いた276.3nmのレーザー光の線幅は 0.4 cm^{-1} (12GHz)程度と推定されるが、これはパラジウムの同位体シフト(数 m cm^{-1})に比べてかなり広いうえ、ドップラー効果による吸収線幅の広がりがあるため、このレーザーでは、オプトガルバニック分光法によるパラジウムの同位体シフトの測定は不可能である。しかしパラジウムやバッファーガスのオプトガルバニック効果はパラジウムの同位体分離用レーザーの波長モニターや波長校正に利用できる。

ここで、現時点で開発可能な高出力狭帯域な紫外レーザーシステムについて検討する。設計仕様は、オプトガルバニック分光法によりパラジウムの同位体シフトが測定できるような発振線幅、出力を有する紫外レーザーとする。連続的に紫外域で発振するレーザーは開発されていないので、ここでは非線形光学効果(高調波発生、光パラメトリック発振)により可視域あるいは近赤外域の光から紫外光を発生させるものとする。図5-7~5-9に検討案を示す。図5-7に示す第一案は、非常に発振線幅の狭いリング色素レーザーの連続発振光を種にして、YAGレーザーやエキシマレーザーでポンピングされたパルス色素レーザー(アンプ)により高出力狭帯域なパルスレーザー光を発生させて、さらにその第二高調波を発生させるものである。

図5-8に示す第二案は、インジェクションシーディングという技術により発振させた狭帯域のYAGレーザー光の第三高調波をとり、この光を $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$ を使用した光パラメトリック発振器のポンピング光として使用し、高出力狭帯域なパルスレーザー光を発生させて、さらにその第二高調波を発生させるものである。

図5-9に示す第三案は、第二案とよく似ているが、YAGレーザー光の第五高調波をとり、この光を非線形光学結晶($\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$)を使用した光パラメトリック発振器のポンピング光として直接、高出力狭帯域な紫外域のパルスレーザー光を発生させるものである。

各々の方法はどれも実現可能であるが、装置のコスト及びシステムの安定性、操作性を考慮して選択する必要がある。さらに昨今の半導体レーザー技術の進歩により、第一案のリング色素レーザーの代わりに半導体レーザーを使用することが可能となった。半導体レーザーを使用すると信頼性が高く、操作性のよいシステムが構築できる。

5. 4 同位体分離試験

4. 4 で述べたように、第二段の選択励起用レーザーの波長を掃引した時の ^{105}Pd のイオン電流の強度変化を測定したのが図 5-10 である。室温の変化や色素レーザーの波長表示のずれを考慮して、このデータにより同位体分離試験に用いる第二段の選択励起用レーザーの波長を設定した。

同位体分離試験で得られたパラジウムの質量スペクトルを図 5-11、図 5-12 に示す。また、試験条件を表 5-1 に示す。図 5-11、図 5-12 で明らかなように円偏光のレーザー光の旋回方向の違いにより同位体選択性に差がみられる。角運動量選択則によって導かれるように、第一段及び第二段の選択励起用レーザー光の偏光をともに左旋回にした時に ^{105}Pd が 22% から約 73% に濃縮された。これはヘッド分離係数で約 10 に相当する。これによって円偏光のレーザー光を使用した同位体分離法の原理が実証された。

二波長三段階の分離スキームの場合に同位体選択性が低いのは、偏光子 ($\frac{1}{4}$ 波長板) の効率の問題やレーザー光の同軸からのずれによる望まない偏光成分の存在及び角運動量選択則によらない第二選択励起・電離用レーザー光の二光子吸収によるイオン化で他の同位体も電離したためと考えられる。

さらに高い分離係数を得るためには、分離に影響を与えるレーザー光の円偏光への変換効率や結合したレーザービームの同軸性を改善することが必要である。

図 5-11 と図 5-12 によると三波長三段階の分離スキームの方が同位体選択性が高くなっているが、試験条件が異なっているためこれらの試験結果だけから二波長と三波長の分離スキームの良否を比較することはできない。しかし、二波長の分離スキームでは第二段階の励起と電離を一つのレーザー光で行うために、第二段のレーザー光の強度を大きくする必要がある。このことが同位体選択性の低下を引き起こすと考えられ、レーザーシステムは三系列必要となるものの、三波長三段階の分離スキームの方が有望であると推測される。また、自動電離レベルを利用すればパラジウムを電離するのに要するレーザー光の強度を小さくでき、同位体分離のプロセスのエネルギー効率の向上がはかれる。

図 2-1 に示すように使用済燃料から回収されたパラジウムには ^{105}Pd と ^{107}Pd が両者を合わせて約 40% も含まれている。回収されたパラジウムを非放射性化するには 107

Pdだけを分離すればよいので、一旦 ^{105}Pd と ^{107}Pd をまとめて分離した後 ^{105}Pd と ^{107}Pd をさらに相互に分離するか、はじめから ^{107}Pd だけを分離するかについての検討が必要となろう。また、1段の分離操作で放射性のパラジウムを分離除去して非放射性化できない場合には、分離操作を複数回繰り返すことも検討しなければならない。

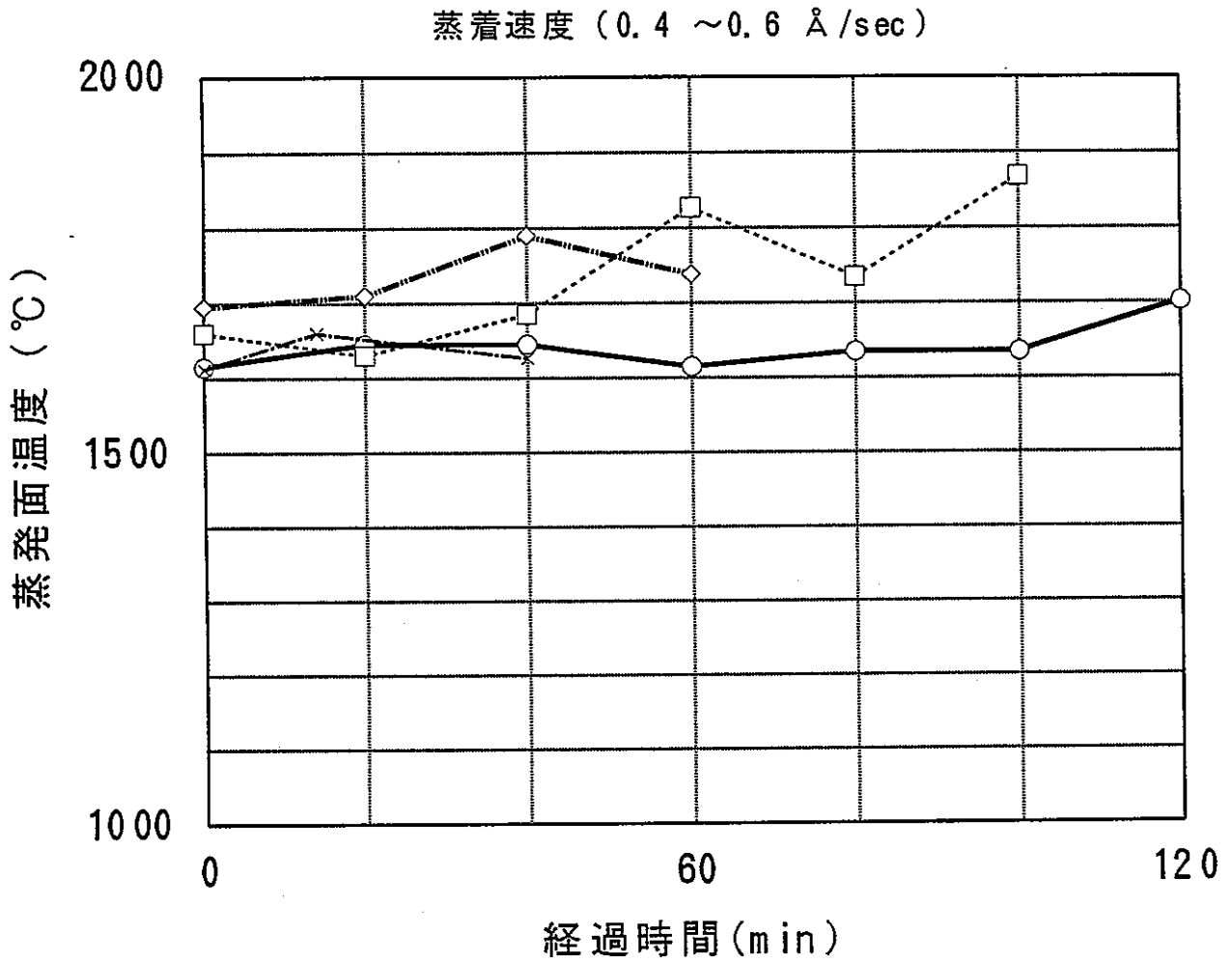


図 5 - 1 蒸発面温度の経時変化

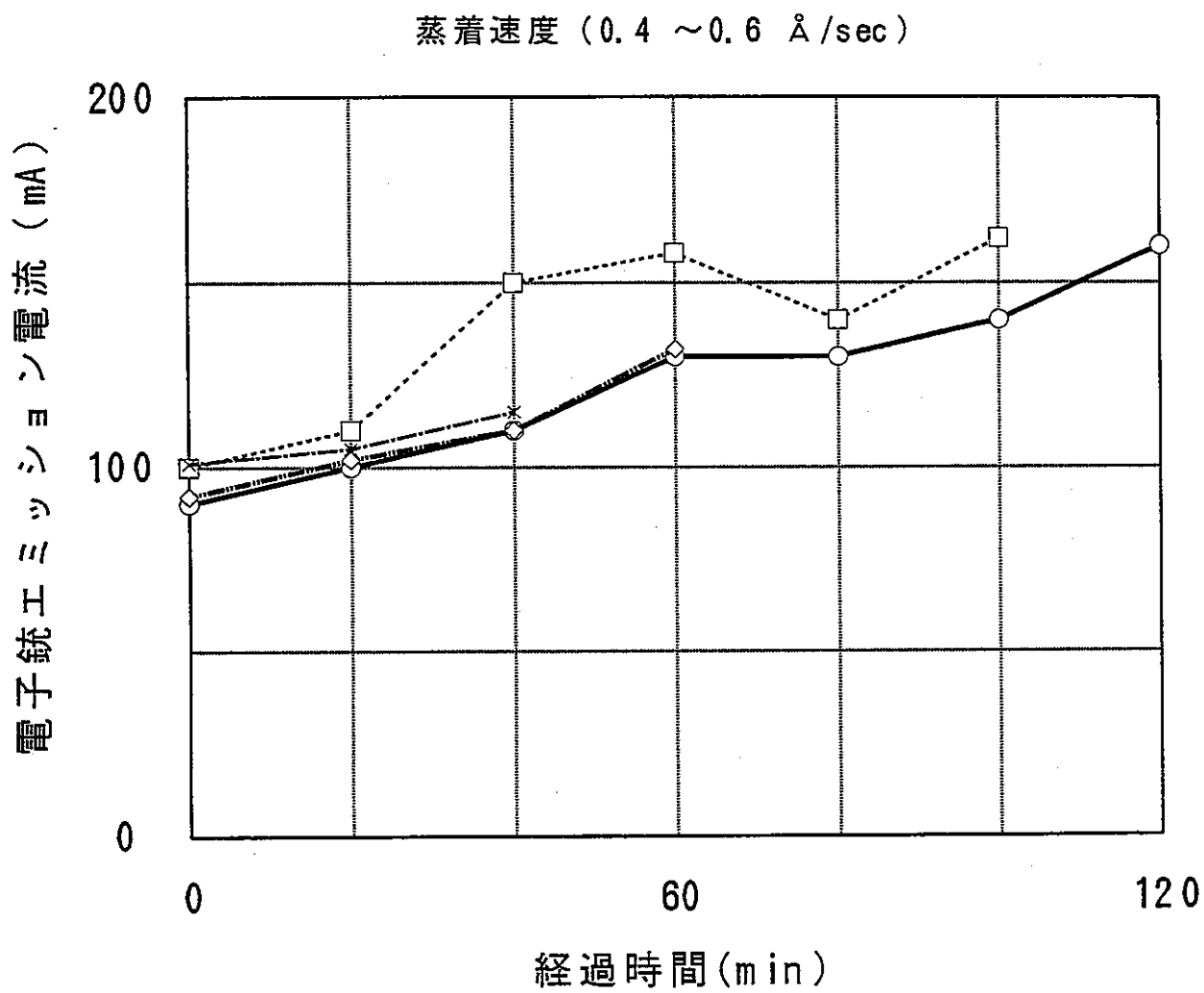


図 5 - 2 電子銃エミッション電流の経時変化

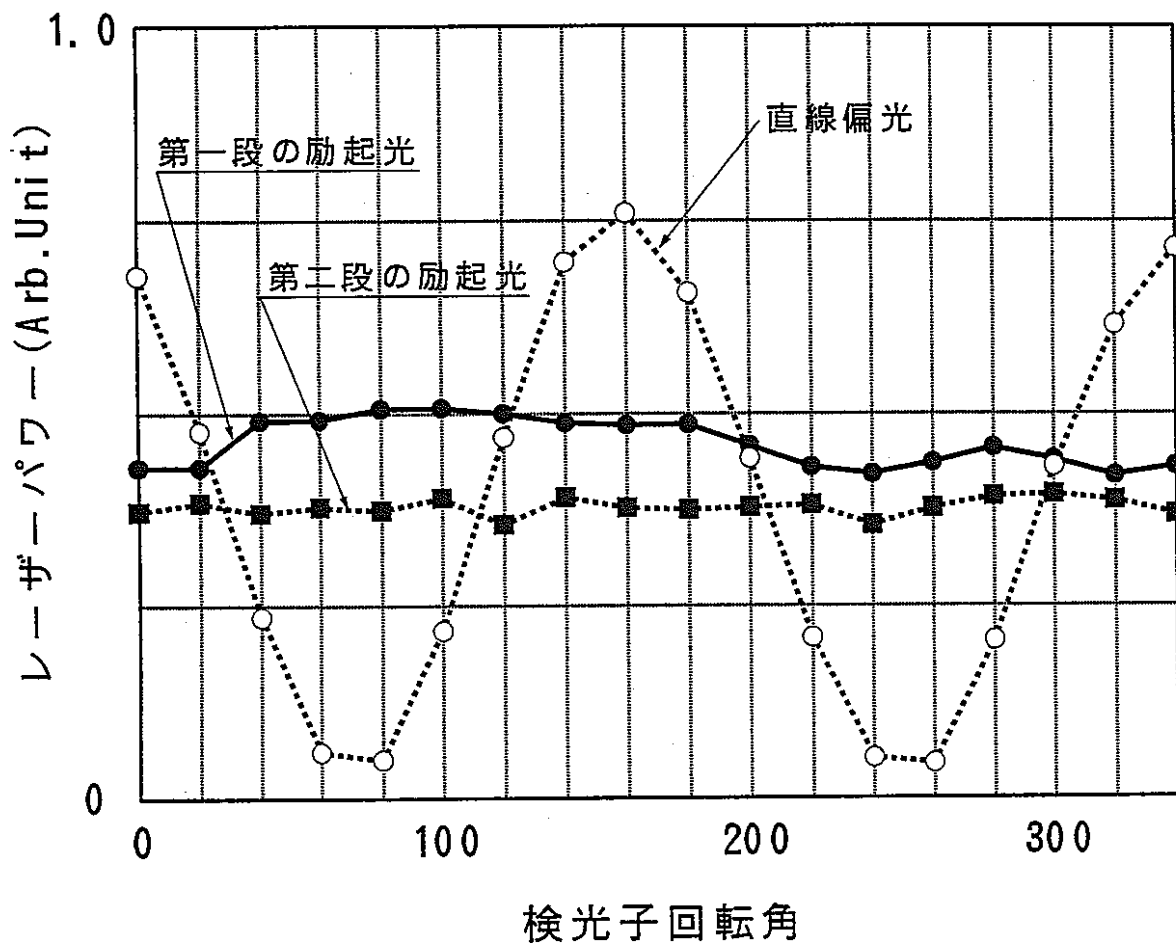


図 5 - 3 偏光の測定結果

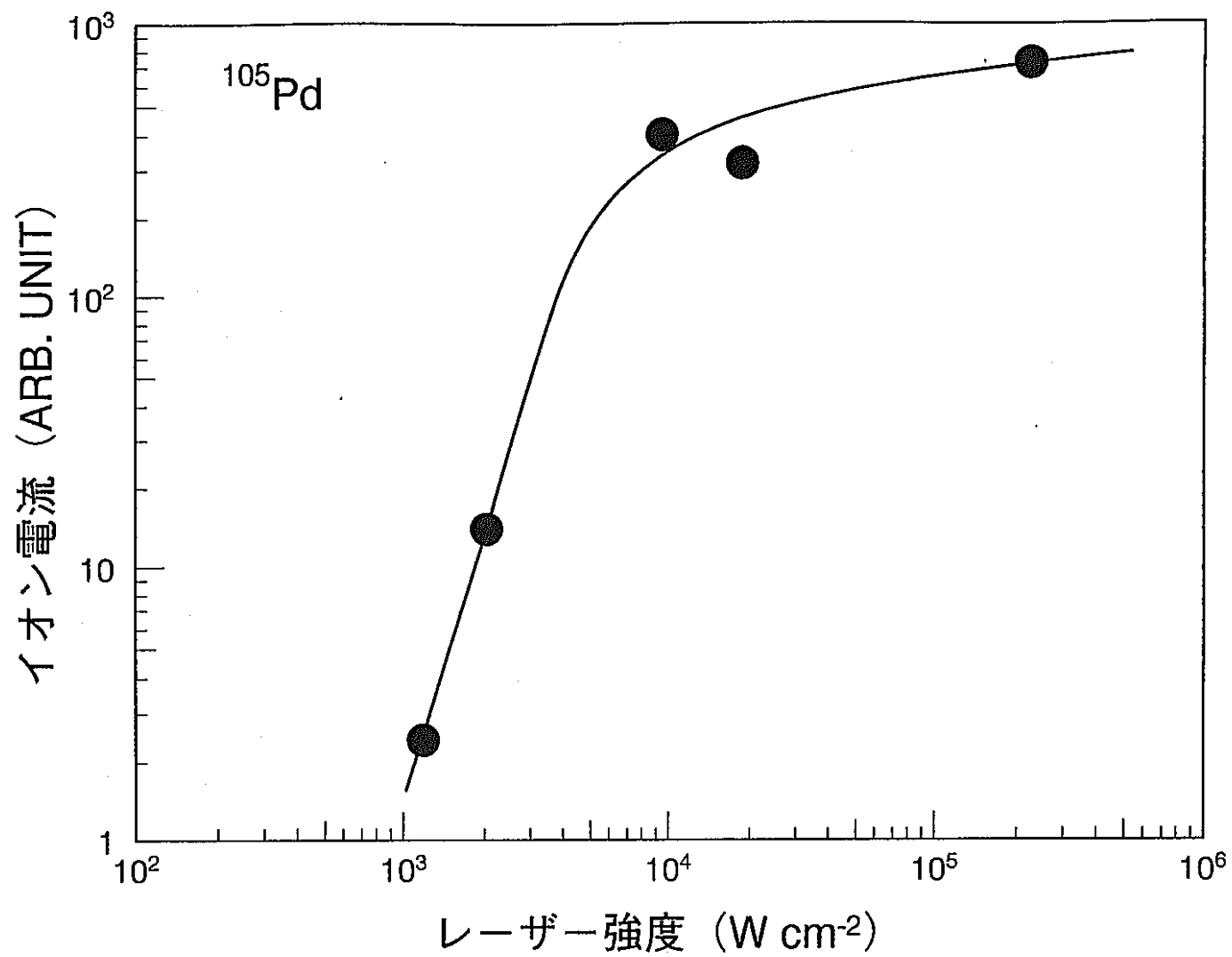


図5-4 二光子吸収により生成した ^{105}Pd イオン電流のレーザー強度依存性

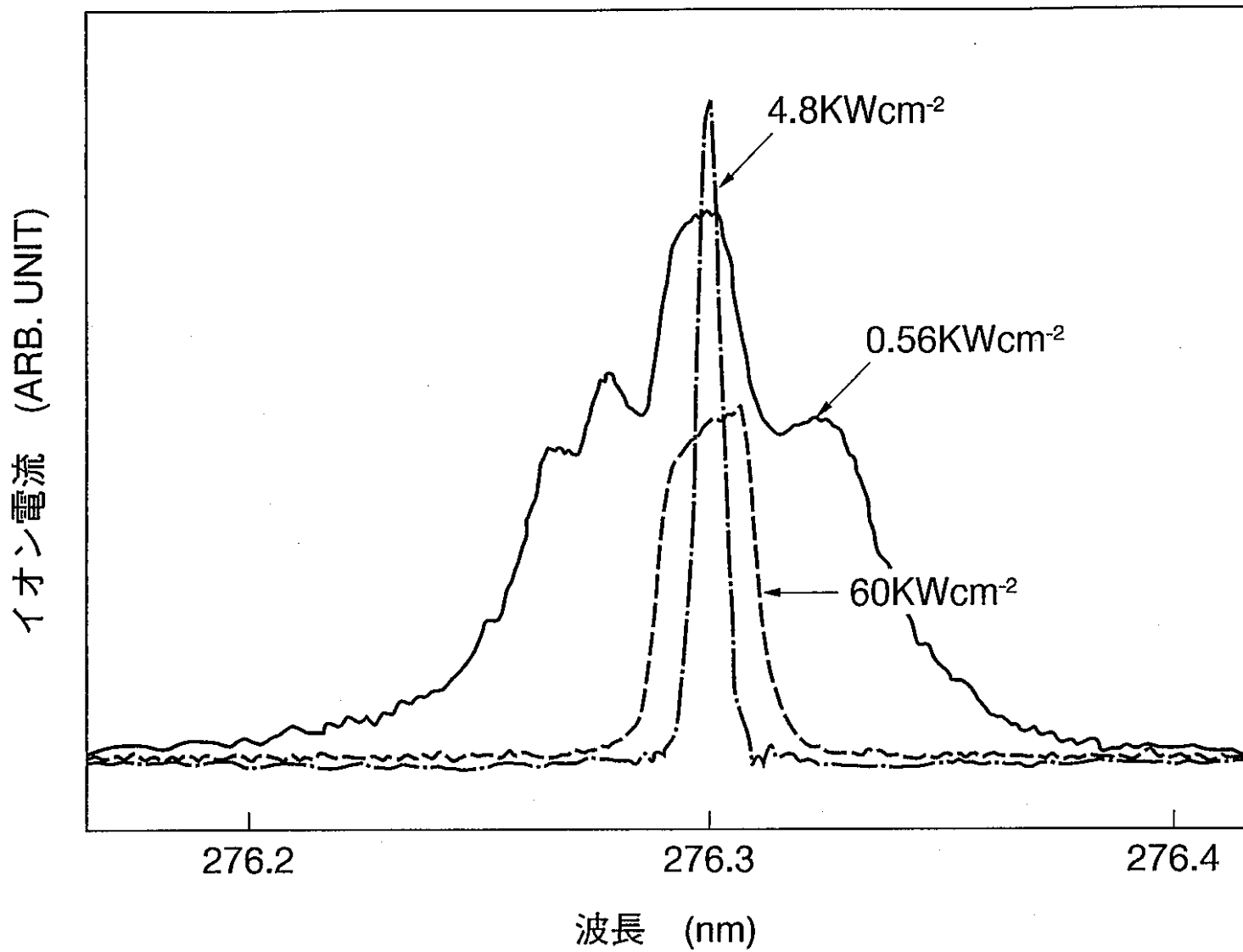


図 5 - 5 スペクトルのパワーブロードニング

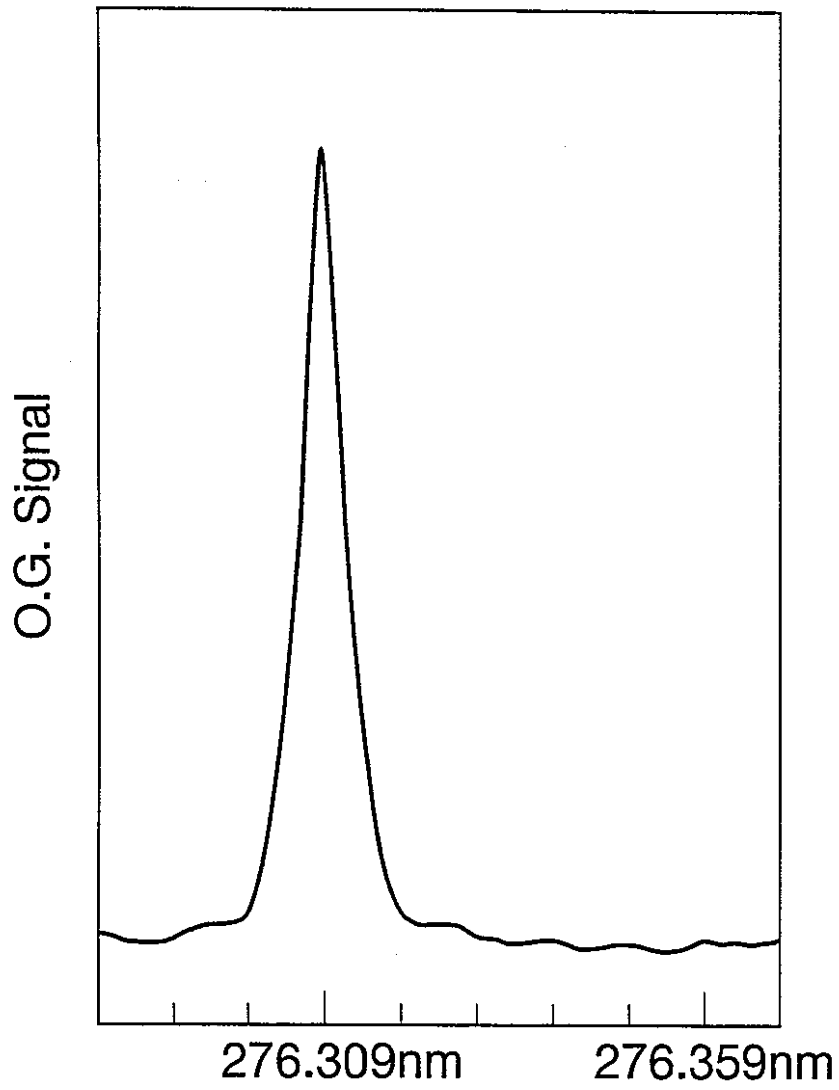


図 5 - 6 パラジウムのオプトガルバニックスpekトル

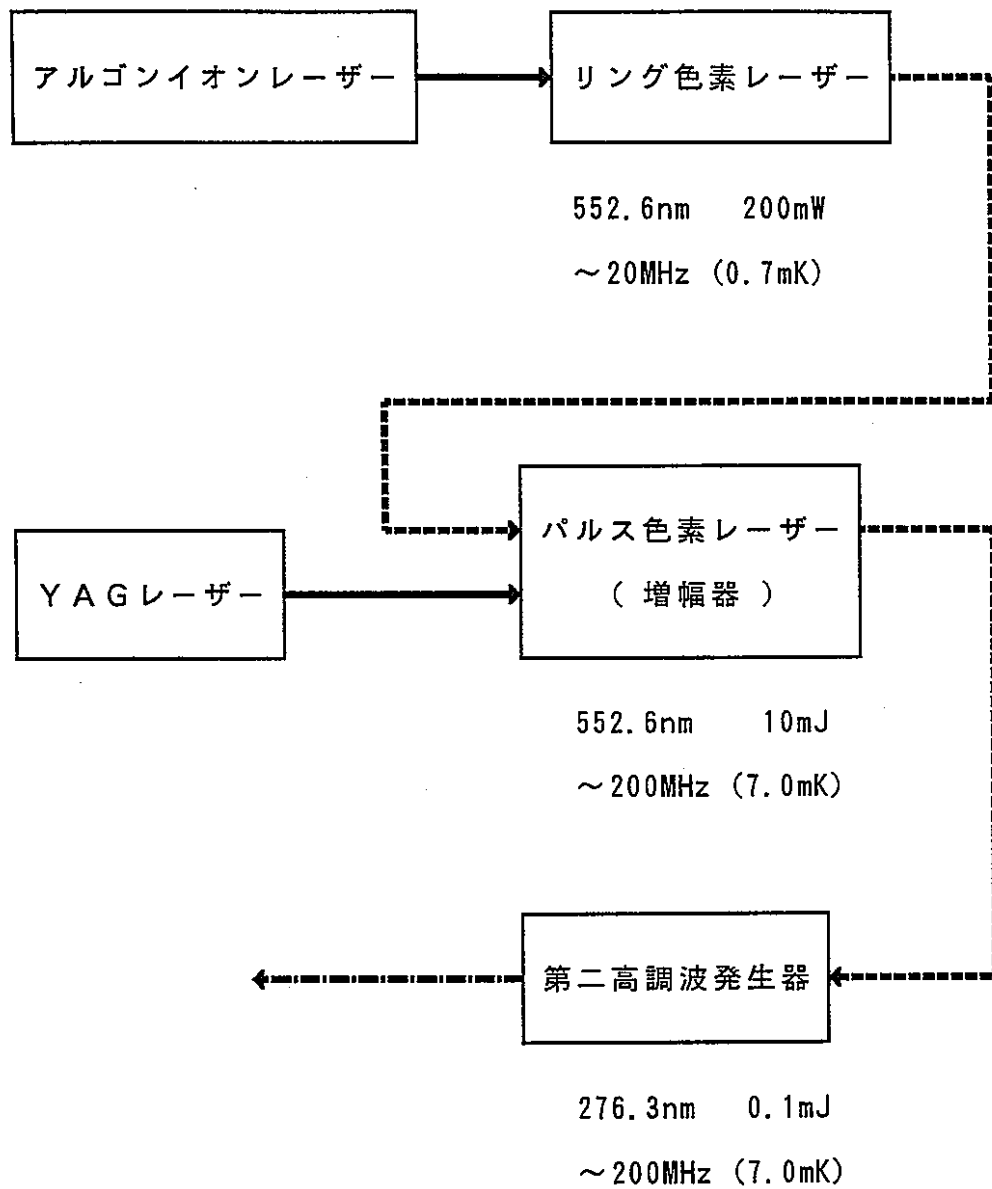


図5-7 高精度分光用レーザーシステム (案-1)

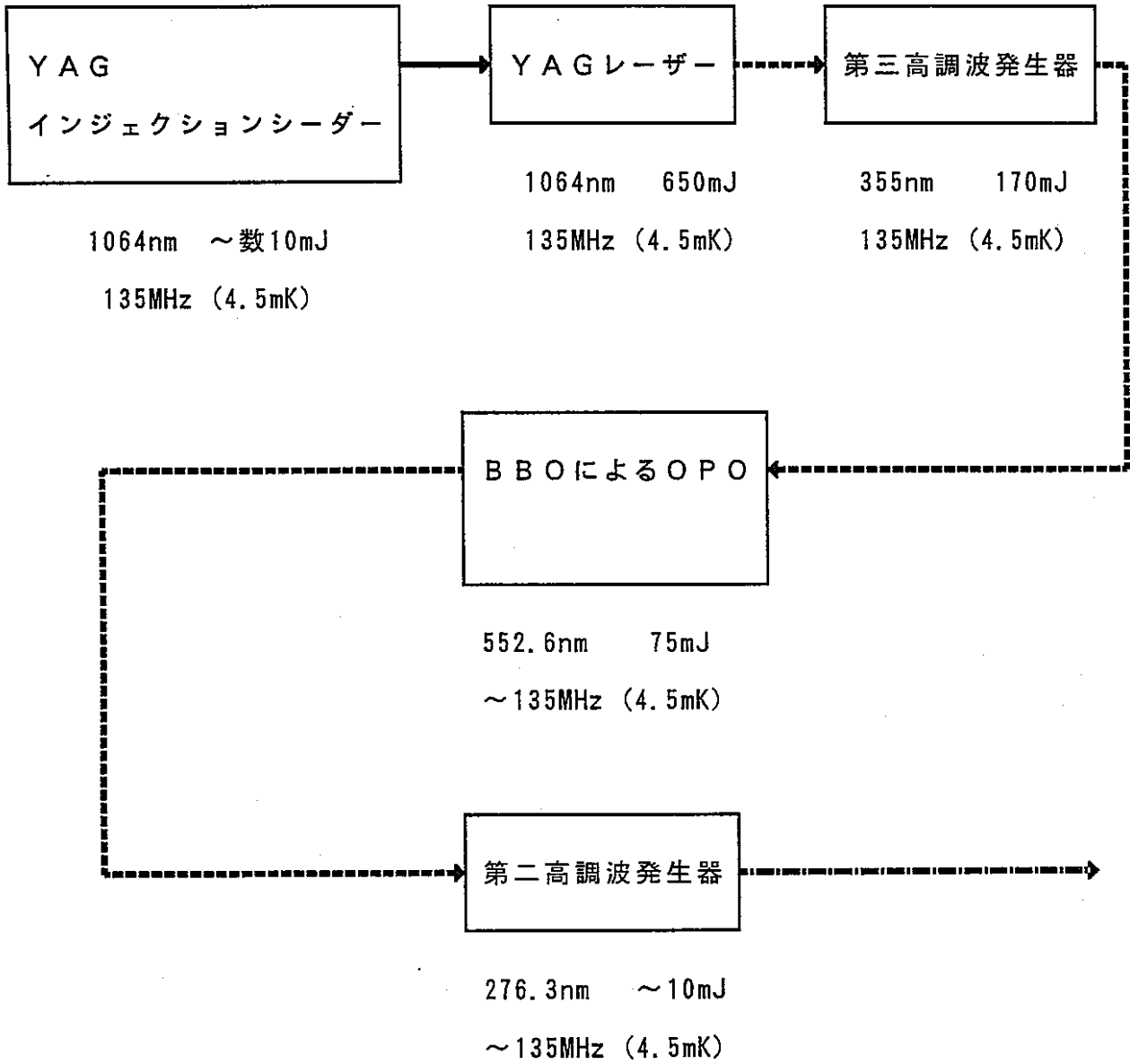


図 5 - 8 高精度分光用レーザーシステム (案 - 2)

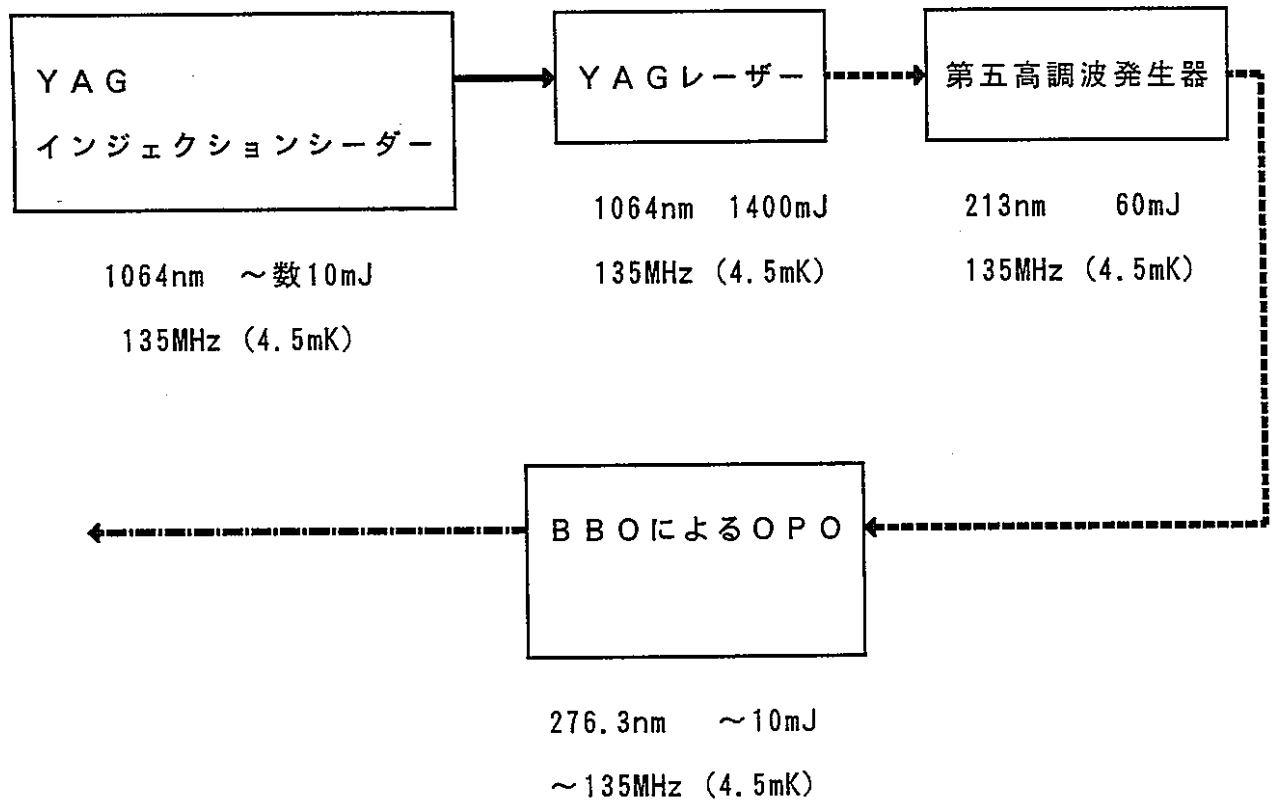


図5-9 高精度分光用レーザーシステム (案-3)

励起レーザー 276.3nm 650Wcm⁻²
電離レーザー 552.6nm 1.3MWcm⁻²

イオン電流 (ARB. UNIT)

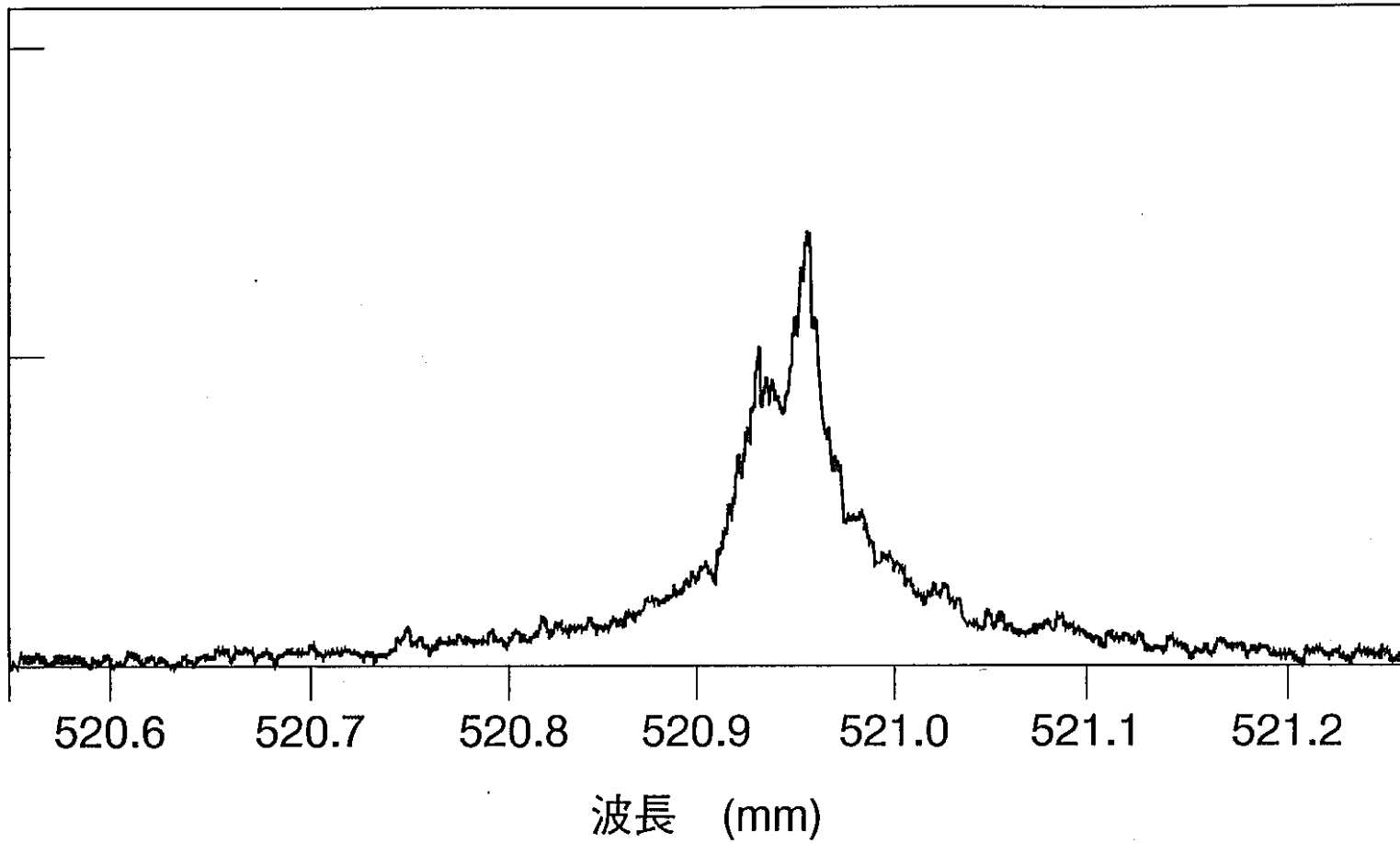


図 5 - 10 パラジウムの吸収スペクトル (第二励起波長)

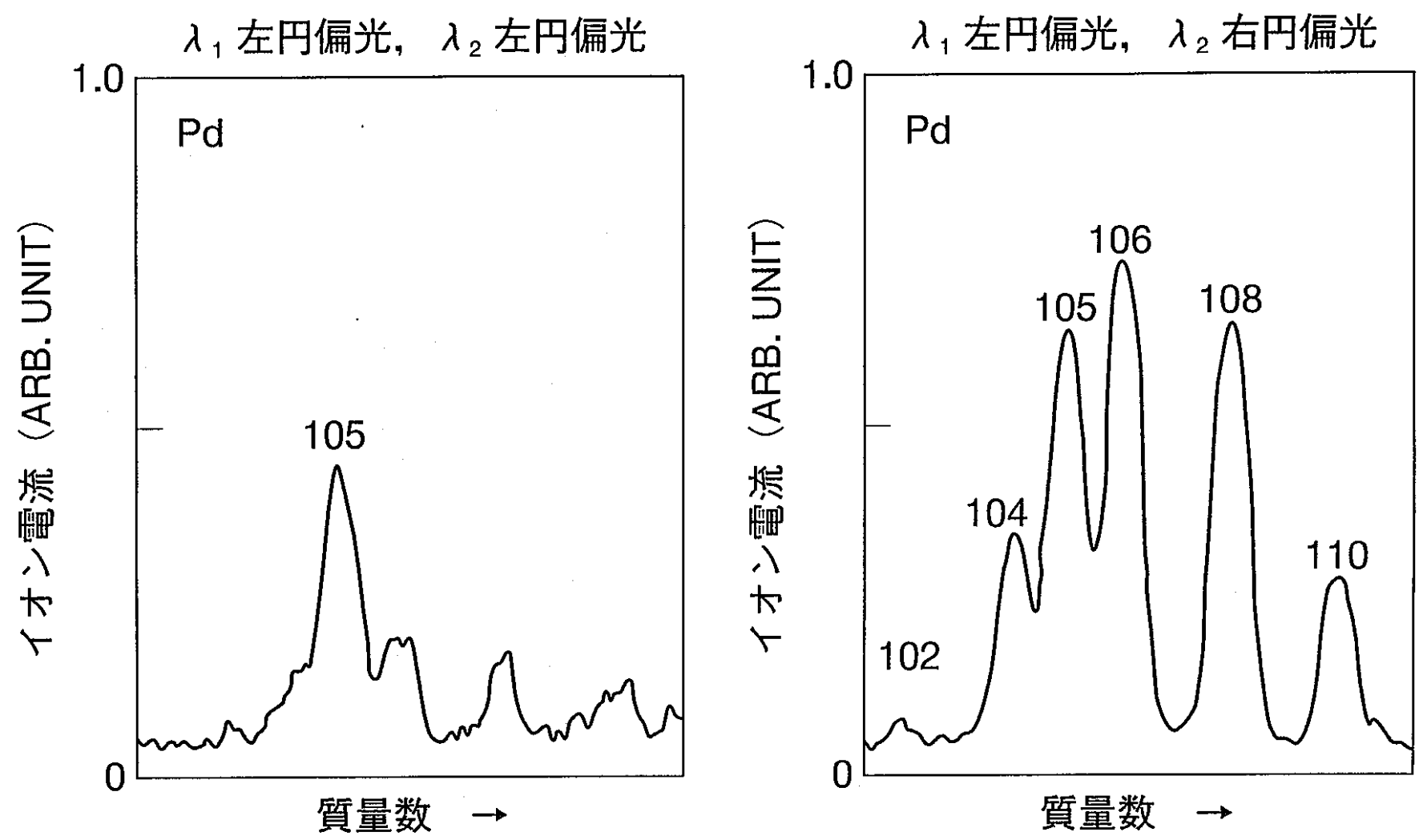


図 5 - 11 円偏光レーザーによる同位体選択性 (二波長)

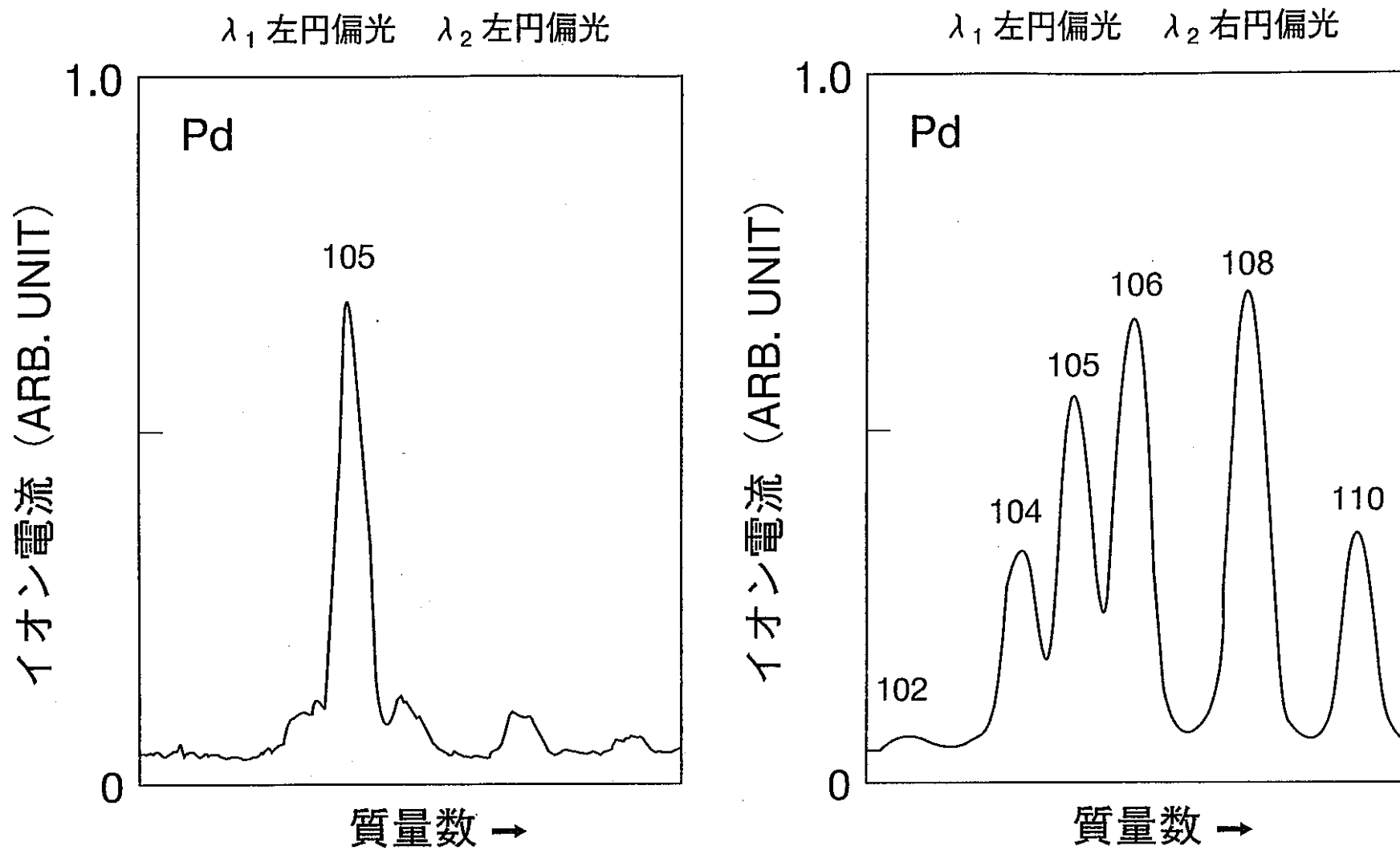


図 5 - 12 円偏光レーザーによる同位体選択性 (三波長)

表 5 - 1 同位体分離試験の試験条件

		二波長	三波長
λ_1	波長	2 7 6 . 3 nm	2 7 6 . 3 nm
	強度	6 0 0 W / cm ²	2 0 0 W / cm ²
	偏光	左旋回円偏光	左旋回円偏光
λ_2	波長	5 2 1 . 0 nm	5 2 1 . 0 nm
	強度	3.8 X 1 0 ⁵ W / cm ²	2.3 X 1 0 ⁵ W / cm ²
	偏光	左旋回円偏光	左旋回円偏光
λ_3	波長	—————	5 5 2 . 6 nm
	強度	—————	1.3 X 1 0 ⁶ W / cm ²
	偏光	—————	直線偏光
分離係数		3 . 0	9 . 9
ビーム径		3 mm	
繰り返し		1 0 Hz	
原子数密度		1 0 ¹⁰ 個 / cm ³	

6. お わ り に

円偏光のレーザー光を使用したパラジウムの同位体分離法の原理実証試験を行った。天然のパラジウムに含まれている ^{105}Pd の同位体分離試験において ^{105}Pd は22%から約73%に濃縮され、約10のヘッド分離係数が得られた。レーザー光の円偏光の巡回方向の違いにより同位体選択性に差がみられ、円偏光のレーザー光を使用した同位体分離法の原理が実証された。さらに高い分離係数を得るためには、分離に影響を与えるレーザー光の円偏光への変換効率や結合したレーザービームの同軸性を改善することが必要である。また、実際に不溶解残渣から回収されたパラジウムを使った同位体分離試験において ^{105}Pd と ^{107}Pd の相互分離について検討することが今後の課題である。

参考文献

- (1) 笹尾 信之; 原子力工業 35, (5), 37, (1989)
- (2) H. J. Ache et al.; "Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes", IAEA Technical Report Series 308 (1989)
- (3) レーザー応用研究成果報告書 (I), PNC N8410 88-030, (1988)
- (4) 有用金属回収技術検討会 63年度報告書, PNC N1410 89-008(1), (1989)
- (5) 山口 大美; "原子燃料サイクルにおける新技術とその応用", 93, 日本原子力学会 原子燃料サイクル研究専門委員会編 (1989)
- (6) 山口 大美, 和田 幸男, 矢戸 弓雄, 笹尾 信之; 電気学会研究会資料, OQD-90-5, (1990)
- (7) H. Yamaguchi, N. Sasao; "Proceedings of International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research 129, (1989)
- (8) H. Yamaguchi, Y. Wada, N. Sasao; Comm. Eur. Communities, (Rep.) EUR, EUR-13347, 73 (1991)
- (9) 山口 大美, 和田 幸男, 矢戸 弓雄, 笹尾 信之; 平成2年レーザー学会学術講演会第10回年次大会予稿集, 104 (1990)
- (10) 山口 大美, 和田 幸男, 矢戸 弓雄, 笹尾 信之; 日本原子力学会 1990年会講演予稿集, 155 (1990)
- (11) 山口 大美; 動燃技報 PNC TN1340 94-004, 92, 59 (1995)
- (12) T. R. Merton, H. Hartley; Nature (London), 105, 2630 (1920)
- (13) H. Hartley, A. O. Ponder, E. J. Bowen, T. R. Merton; Philos. Mag., 43, 430 (1922)
- (14) A. Ashkin; Scientific American, Feb., (1972)
- (15) K. Wada; Reza Kenkyu (Laser Eng.), 4, 225 (1976)
- (16) K. Wada; Reza Kenkyu (Laser Eng.), 14, 485 (1986)
- (17) Hao-Lin Chen; Lawrence Livermore Laboratory Research Report UCIPNC TN8410 95-077 (1980)
- (18) Ya. B. Zel'dovich, I. I. Sobel'man; JETP Lett., 21, (6), 168 (1975)
- (19) L. C. Balling, J. J. Wright; Appl. Phys. Lett., 29, 411 (1976)
- (20) S. Sekine, A. Wada, C. Hirose; Reza Kenkyu (Laser Eng.), 17, 558 (1989)