コンファレンスレポート

CLEO/IQEC '86報告 Ⅲ

——レーザー同位体分離・レーザー化学——

仁木 秀明*・山中 龍彦*・小林 孝嘉**

Report on CLEO/IQEC '86 Ⅲ

——Laser Isotope Separation and Laser Chemistry ——

Hideaki NIKI*, Tatsuhiko YAMANAKA* and Takayoshi KOBAYASHI**

高い時間・空間・スペクトル分解能をもつレーザー, CARS 技術の進歩, エキシマーレーザーの実用化により化学反応過程の研究, 選択的化学反応や同位体分離の研究がここ数年急速な進展を遂げている。レーザー化学反応に関しては, 我国では文部省科学研究費補助金で特定研究として取り上げられると共に半導体分野では従来の熱化学反応による半導体の処理に代る方法としてレーザープロセス法の研究が活発に行なわれている。またレーザー法ウラン濃縮がトリガーとなり光化学反応を利用した同位体分離の研究が各所で行なわれるようになって来た。

ここではレーザー同位体分離およびレーザー化学に関する報告の概要について記す。

1. レーザー同位体分離

レーザー同位体分離関係の発表は Uranium and Zirconium Isotope Separation, Laser Chemistry ならびに Copper Vapor Laser, Liquid Laser のセッションで報告された。

レーザー同位体分離のセッション (CLEO

TUI) では, ウラン関係3件 (米2件, 西独1件) とジルコニウム1件 (米) の講演があった。

LLNLからは原子法によるウラン濃縮装置の現状報告があった。主にレーザー装置のカラー写真を中心とした講演で, 目新しい内容はなかったが, 大規模な銅蒸気レーザーシステムとそれを励起光源とした色素レーザーシステムおよび分離チェンバーにはあらためて迫力を感じた。銅蒸気レーザー, 色素レーザーの最終段のビーム径はそれぞれ80 mm^φ, 数 mm^φであり, 効率率はそれぞれ~1%, ~50%である。レーザー全システムの寿命は約100時間であるが, 不良部分はコンポーネントのパッケージを交換することにより簡単に復帰できる。レーザー制御はコンピュータによる中央制御方式である。

Uranit GmbH (西独) からは分子法に関する報告があった。超音速ノズルにより冷却した UF₆ ガスに 16 μm 光を照射し分離する方式である。チューナブル高出力 16 μm 光は TEA CO₂ レーザー, 高気圧チューナブルレーザーを水素ラマンセルに導入し, 4波混合法により発生

* 大阪大学レーザー核融合研究センター (〒565 吹田市山田丘2-6)

** 東京大学理学部 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

* Institute of Laser Engineering, Osaka University Yamada-Oka, Suita, Osaka 565)

** Faculty of Science, University of Tokyo (Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

させる方法を採用している（理研と同方式）。繰返し周波数10Hz, 出力 100—200 mJ（波長固定光）, 8—10 mJ（波長可変光）を得ている。レーザーの目標値としては $15.8\sim 16.5\mu\text{m}$ 領域の3波長で、スペクトル幅 $\Delta\lambda/\lambda < 10^{-4}$, パルス幅 1—100 ns, 0.5—1 J/パルス, 平均出力 10 kW以上, 繰返し 25—50 kHz を設定している。現在, 幅 5 cm のノズルを 5 個シリーズにつないだ 25 cm のノズルで UF₆ を冷却し選択解離の実験を行なっている。

Laser Chemistry のセッションで, Isotope Technology（米）から, UF₆ と HCl の混合ガスをレーザー共振器内のセル内に流して発振レーザー光により化学反応が促進されることを利用するウラン濃縮法が提案された。光源として CO レーザー（ $\sim 5\mu\text{m}$ ）を用い, UF₆ の 3 ν 振動単位を励起し, $\text{UF}_6^* + \text{HCl} \rightarrow \text{UF}_6\text{Cl} + \text{HF}$ の反応を促進する方式で, 実験により, 室温におけるレーザー非照射時の反応速度に比べ, レーザー照射時には 6 倍の反応速度が得られ, 濃縮も確認されている。この方法によると, 現在主流である原子法や分子法よりも分離コストが大幅に低減できるということである。

ウラン以外の報告として, Westinghouse Research & Development Center（米）から可視光と紫外光を用いたジルコニウムの同位体分離の報告があった。これは質量数が奇数の ^{91}Zr が核磁気モーメントを持ち, これにより光化学反応が促進されることを利用して deplete する方法を実験的に示した。これは, 原子炉材料として使用する。実験では 1.05 の濃縮比を得ている。

その他, 別のセッション（CLEO MG）で, ^{124}Te を濃縮した後, 陽子ビーム照射により核医学用の ^{123}I を生成する方式の提案が（Max Planck Inst. biophysikalische Chemie（西独））より報告された。トリチウム（T）の濃縮に関しては理研とカナダの Ontario Hydro より報告があった。Ontario Hydro は昨年の CLEO '85 で導波管方式を提案したが, この方式で濃縮を行なう時の導波管径と入射レーザ

ー光径関係, レーザー光強度の最適値等の実験結果について報告した。

原子法ウラン濃縮用の銅蒸気レーザーに関しては 6 件の発表（CLEO WE）があり, 内 2 件（LLNL（米）, Oxford Lasers, Ltd.（英））は発振器のビーム拡がりを入射 locking 法を用いて改善するという内容であった。これは, ビームの長距離伝播の際に損失を低減したり, 集光状態を改善するために必要である。通常, 銅蒸気レーザーは利得が大きく利得持続時間が 50 ns 前後と短かいため round trip 回数が少なく不安定共振器を用いても, ビーム拡がり小さくならない。LLNL の実験結果では発振出力 20 W（510 nm）の不安定共振器について, ビーム拡がり $13 \times (2.44 \lambda/D)$ 以下の出力成分が 30% であるのに対し, injection locking を行うことにより 95% まで改善されている。

色素レーザーのセッション（CLEO THI）は 6 件の講演があり, ここでは LANL（米）, LLNL（米）の 2 件について述べる。

LANL では 100 W / 500 Hz の色素レーザーを構築中である。これは Lambda Physik 社の XeCl レーザー（100 W / 250 Hz）14 台を励起光源とした大型システム（発振器 1 台, pre amp 1 台, power amp 3 台）で 380—410 nm の発振波長領域をもつ。現在 250 Hz で稼動中であり, 28% の効率を得ている。

LLNL からはウラン原子励起用の色素レーザーシステムの発振波長の安定化についての講演があった。発振器は回折格子, プリズムエクスペンダー, エタロンを用いた Hänsch 型共振器であり, 銅蒸気レーザー励起により単一縦モード発振を得ている。波長の安定化の手法としては, 短時間的には, 出力光の一部を温度安定化された Fabry-Perot エタロンによりモニターし, 発振器の回折格子, エタロン, 出力ミラーをフィードバック制御する方式であり, 長時間的には, 出力モニター用の Fabry-Perot エタロンをフィゾー型ウェーブメータによりさらにフィードバック制御している。（仁木秀明, 山中龍彦）

2. レーザー化学

Laser Chemistry に関係するセッションは 6 月 9 日 (月) の MC, Fundamental Chemistry, および MG, Material Production and Modification, と 6 月 10 日 (火) の Tu D, Diagnostic Laser Chemistry および TuE, Mechanism of Laser Chemical Engineering の 4 つである。その他にポスターセッションにもいくつかの発表があった。それらの発表の中で主だったものを中心に簡単に説明する。

まず MC, Fundamental Chemistry では (講演者の都合により, TuC の発表と日時が入れ換えられたが) 西独 Heidelberg 大学物理化学研究所の Wolfrum が招待講演を行った。その中で層流や乱流中の化学反応中の化学反応素過程研究について三つの物を挙げた。この第一の例は $H+O_2$ や $H+CO_2$, $H+H_2O$ などの基礎的な燃焼反応機構の並進運動の選択励起による影響についての実験結果を示した。さらに, *ab initio* 法によるポテンシャル面の計算結果と比較した。第二の例は層状逆行拡散炎のような定常流中の化学反応である。

このような化学反応の一例として, 大気圧のメタン / 空気 逆流 拡散炎の中の温度分布が CARS で調べられた。2000K までの高温の炉で熱電対と CARS 測定の対比を行ない, 次にこうして得られた N を分子の CARS スペクトルの温度依存性をシミュレーションプログラムによって評価した。両者の方法で得られた温度は全温度領域で 40 K 以内であった。

第三の例として最も複雑な非定常の場合を取り上げた。即ち彼は閉じた容器の中での均一混合気体の反応開始と発火の詳細な記述をするためには, 質量, 運動量, エネルギー, 各々の化学種の質量分率等の保存則を与える方程式を解くことを考えた。このように簡単な混合気体系について燃焼の化学反応の開始過程をシミュレートすることができた。

ニューヨーク州立大学の電子工学科の Mukharjee 等 (MC 2) は, C_2F_5Cl と SP_4 の 2

種類の分子についてポンプ (80 ns の CO_2 レーザー) ・プローブ (80 ns あるいは 62 ps の CO_2 レーザー) 法によって振動的にホットな分子の 925—955 cm^{-1} 領域の吸収スペクトルを測定した結果を報告した。いずれの分子の場合にもピコ秒パルスを用いて測定した衝突のない場合の吸収スペクトルは 3 cm^{-1} 程赤方シフトし, スペクトル幅は 4—7 cm^{-1} 広がった。この結果をベンゼンのホットバンドに用いられたと同じ理論的考察をすることで説明することができた。

東大理学部的小林等 (MC 3) は印刷やフォトリソグラフィに用いられるアジド RN_3 の光化学反応機構について報告した。アジドは分解すると電子欠乏性のため非常に反応性が高いナイトレン RN (基底状態は三重項状態) になる。ビスビフェニルアジドやジメチルアミノフェニルアジド等の光分解過程は考えられる下の二つの機構のうち一重項機構であることを明らかにした。項間交差 (ISC)

であることを明らかにした。電荷移動性が増加すると ISC の速度が速くなることも示した。

西独の Max Planck 研究所の Kompa のグループ (MC 4) は MPI 分光により $N_2(a' \pi g)$ から $CO(A' \pi)$ へのエネルギー移動を報告した。 $N_2(a' \pi g, v=2)$ から $CO(A' \pi, v)$ への衝突によるエネルギー移動の後 $h\nu_2$ で CO 分子内の回転準位を分解した $A \rightarrow B$ 遷移をひきおこさせ, さらに $h\nu_1$ でイオン化させることにより CO の回転準位へ V のエネルギー移動の分岐比が求められる。

このようにして $v=0, 1, 2, 3, 4, 5$ に対し分岐比 0.24, 0.05, 0.28, 11, 0.05, 0.27 が求められた。

米国 Dow Chemical の Knudsen (MG2) はレーザーによる超微細セラミックス粉末の製法について報告した。100 W の CO_2 レーザーを H_2 と BCl_3 の混合気体に照射することにより94%以上の超高純度アモルファスボロンを33%以上の効率 (BCl_3 からの変換の効率) で得ることができた。反応容器の圧力を変えることにより、平均径を 220 から 1100 Å の領域に制御することが可能である。この他に TiB_2 や B_4C の粉末の合成も行ない高純度が確認された。

米国 IBM の Dreyfus 等は (Tu D1) エキシマレーザーを用いたレーザーエッチングの機構をエッチング面から噴出される原子、分子、イオン種の色素レーザーによるレーザー誘起蛍光法により研究した。研究された物質は Al_2O_3 , $\text{Al}:\text{O}_2$, および有機高分子化合物である。温度上昇による蒸発, 光分解, 高速電子・分子によるスパッタリング微細液滴形成, 脱離等々のエッチング機構の中で, 電子エッチングとも呼ばれる弱い結合あるいは解離的結合の状態への遷移による光分解を支持する実験結果を三つ報告した。それらは第一に, 各々の表面から得られた AlO や CN 等の二原子分子の内部エネルギーは $<1000\text{K}$ であり, 熱過程が否定される。第二に $\text{Al}:\text{O}_2$ の場合, エッチングの度合は被ふく度による。即ち, 結合状態による。第三に飛行時間法で求められた運動エネルギーが熱過程で期待されるよりも圧倒的に大きいという点である。

オーストラリアのニューサウスウェールズ物理学校の K. J. Grant 等 (Tu D3) は 100 mJ/pulse の KrF レーザー鉄鉱石に集光し, 25,000 K のプラズマを発生させ, 鉄イオン,

シリコン, イオン等からの発光を分光し, 化学分析に用いた。西独マックスプランク研究所の S. Opitz 等は, 単一および二波長励起による N_2 ジェットの選択イオン化の波長依存性と共鳴効果を調べた。単色励起の実験では, $\text{X}(v=0) \xrightarrow{2h\nu} \text{a}(v=10) \xrightarrow{h\nu} \text{N}_2^+(\text{X}, v)$ と $\text{X}(v=0) \xrightarrow{2h\nu'} \text{a}(v=2, 3, 4) \xrightarrow{2h\nu'} \text{N}_2^+(\text{X}, v)$ とを比較し, 後者の Franck-Condon 因子の大きさが大きいこと効率的であることがわかった。また, 二色励起の実験で, $\text{X}(v=0) \xrightarrow{2h\nu_1} \text{a}(v) \xrightarrow{h\nu_2} \text{Cn}'(v) [\text{Cn}(v)] \xrightarrow{h\nu_1 \text{ or } h\nu_2} \text{N}_2^+(\text{X}, v)$ ここで a は $\text{a}' \pi g$ 状態, Cn' , Cn は $\text{Cn}' \Sigma_u^+$, $\text{Cn}' \pi_u$ リドベルク状態である。

米国 IBM の C. J. Chen (Tu E1) は, レーザーを励起光源とした場合の光化学 CVD の理論に関して招待講演した。理論の紹介の他, 文献にない気相や吸着相における光分解断面積等の物理量の測定法についても言及した。また, ジエチル亜鉛のレーザー光化学 CVD を例として, 実験と評論の対比を行ない, 良い一致が見られることを示した。同じ IBM の J. M. Jasinski (Tu E2) は TEACO_2 レーザーやエキシマレーザーを用いてシリコンの水素化物 (シラン, ジシラン) を含む物質系の分解, 反応の初期過程を調べた。その結果, シランからシリレン (SiH_2) への分解が CO_2 レーザー誘起による CVD の最初の過程であることを明らかにした。マックスプランク研究所の Lanciprete 等はピコ秒色素レーザーと飛行時間分解質量分析器とを用いて, CH_3TeCH_3 , $\text{CH}_3\text{TeTeCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-TeC}_2\text{H}_5$, CH_3SeCH_3 , $\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, $(\text{CH}_3)_3\text{In}$, AsH_3 , TlBA 等の有機金属化合物の CVD を行った。 (小林孝嘉)