レーザーオリジナル 1

光泳動による同位体分離 — 波長選択CO₂レーザーによる実験 —

和田一洋* 山中正宣** 天野昌治* 石川憲弘* 小森栄治*

(1978年 5月 1日受理)

Isotope Separation by Photomigration — Experiments with a Line Selective CO₂ Laser —

Kazuhiro WADA*, Masanobu YAMANAKA**, Masaharu AMANO*,
Norihiro ISHIKAWA* and Eiji KOMORI*

(Received May 1, 1978)

In order to excite some molecules besides ¹¹BCl₃ vibrationally, a line selective CO₂ laser has been constructed. Maximum cw output at each band through a main mirror of 91.5% reflection is 16, 12, 7 and 6.5 W/line for 9.2, 9.6, 10.2 and 10.6 μm band, respectively, and the total number of generated lines is 84. No spectral change is observed in the selective excitations of ¹¹BCl₃, ¹⁰BCl₃ and ³²SF₆ in Xe matrix at 47 K. However, by temperature rise under successive irradiation, the peak height of crystalline ¹¹BCl₃ increases remarkably at 76~80 K, and reaches the maximum value at 100 K. It is found that the pulsed irradiation is effective for the selective excitation of ¹¹BCl₃ or ¹⁰BCl₃. In the case of ³²SF₆ excitation, pre-irradiation with a cw CO₂ laser at 47 K promotes the crystallization of ³²SF₆ by a temperature rise of the sample. This implies the fact that vibrationally excited ³²SF₆ molecules have been gathered to form the crystal readily.

1. まえがき

希ガスマトリクス内の分子を赤外レーザーで選択的に振動励起させると、その分子の結晶化が促進されることを見出したのは1976年のことである¹⁾。以来、固定波長CO₂レーザーを用い、液体窒素温度で凝固させたXeマトリクス内の¹¹BCl₃を選択的に励起させて、この現象を調べて来た。その結果、励起された¹¹BCl₃の結晶が、Xeマトリクス内ではなくて、Xeマトリクスと低温板との境界面上に生成するらしいことが、赤外

分光光度計²⁾と質量分析計³⁾との測定結果から分かった。BCl₃をXeで希釈して低温板上に凝固させた状態ではXeマトリクス内に均一に分散しているはずの¹¹BCl₃分子が、レーザー照射の結果低温板の表面上に集まるということから、この現象は、振動励起された分子がマトリクス内を低温板の方へ移動する、一種の光泳動現象と考えられる。

上記の実験結果からはこのような解釈も成り立つが、実験が不十分で未だ推論の域を出ない。これまでの実験の大きな不備は、光源の都合か

* 京都大学工学部原子核工学教室 (606 京都市左京区吉田本町)

** Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606

** 大阪大学工学部応用物理学教室 (565 吹田市山田上)

** Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami, Suita, Osaka 565

Fig.1 Line selective CO₂ laser setup.

ら、同位体存在比の大きい方の¹¹BCl₃しか励起出来ていなかったことである。そのため、¹¹BCl₃を励起してその結晶化が促進されても、レーザーによる光泳動の結果ではなくて、単なるレーザー加熱により、偶々存在比の大きい¹¹BCl₃が結晶化したのではないかという疑問を拭い切れなかった。この点に答えるには、同位体存在比の小さい¹⁰BCl₃について結晶化の促進を実証する必要がある。このような観点から、波長選択CO₂レーザーを製作し、¹¹BCl₃以外に¹⁰BCl₃や³²SF₆を選択的に励起させる実験を行なったので、報告する。

2. 実験と結果

2.1 波長選択CO₂レーザー

製作した波長選択CO₂レーザーの構成をFig. 1に示す。レーザー管は内径9mm、電極間隔800mmのパイレックスガラス製で、電極は内径15mm、長さ50mm、厚さ0.2mmの白金円筒をレーザー管中央部の外側に同軸に固定し、電極長の半分までをレーザー管にかぶせてある。電極および電極まわりの形状は、WoodがCO₂レーザーの安定化の研究で試みたものを参考にした⁴⁾。ブルスタ窓はII-VI社のZnSe板(46.2¹×17.8²×2³mm)で、ブルスタ角に削ったアルミフランジにア

ラルダイトで接着し、バイトンOリングを介して、同じくレーザー管にアルダイトで接着したフランジに取りつけた。主鏡は同じくII-VI社の多層膜被覆ZnSe凹面鏡(19°×2¹mm)で、10.6μmでの反射率が99% (曲率半径10m)のものと91.5% (曲率半径7m)のものとの2種類を用意した。回折格子Gはptr社のML303 (格子数150本/mm, ブレーズ波長10.6μm, 角度分散42Å/mrad)銅製オリジナルカットのもので、その回転中心Oを回折面内でビーム中心より約15mmずらし、これと1体に動く平面鏡M₁と組合わせて、波長をスキャンしても、回折格子側出力の取出し位置および方向が変わらないようにした⁵⁾すなわち、M₁で反射された出力光は、Oを中心としレーザー光軸に接する円を内接円とする三角形の頂点Pの方向から常に出て来る。共振器間隔は直径15mmの2本のインバーロッドで保ち、これに発泡ウレタンの断熱材を巻き、その外側を更にアルミ箱で覆って、熱の影響から来る出力の不安定性を出来るだけ少なくするようにした。電源は東京電子技研K.K.製、定格15KV50mAの直流高压安定電源を用いた。レーザーガスは当初、混合比1:2:7(=CO₂:N₂:He)のボンベ入り混合ガスを用いていたが、後に3種の純粋ガスボンベから混合しながらレーザー管に導入す

Fig. 2 Output of the line selective CO₂ laser with a 99% reflection main mirror.

る方法に改めた。

反射率99%の主鏡を用いても、回折格子側より主鏡側の方が4倍程大きい出力が取出せたので、主鏡側の出力光を照射に用い、回折格子側のそれは出力のモニターに用いることにした。レーザー光の出力は、Scientech社の36型パワーメーターを用いて測定した。これまでに得られた最上の発振データをFig. 2に示す。出力は9.2, 9.6, 10.2, 10.6 μm の各発振帯で最大6, 5, 3.5, 3.5 W/本、全発振本数は93本である。通常の発振帯の他に、11 μm 近くに1本だけ別の発振線が現われた。これは、01°1-03°0 遷移のP(23)か、01°1-11°0 遷移のP(23)のどちらかと思われる。⁶⁾ 各発振線の同定は、長さ10cmの気体セルにNH₃ガスあるいはメタノール蒸気を約20 torr入れ、特定の発振線が吸収されることを利用して行なった。⁷⁾ レーザー管は、コ字型断面(150×50×5 mm)のアルミチャンネル上に置いてあるが、剛性がや、不足しているため、光学調整後日が経つと出力が次第に低下し、約半分程度にまで落ちる。光泳動の実験には、10.6 μm 帯P(22)線で3 W程度の出力が欲しいので、主鏡の反射率を91.5%に下げて、レーザー出力の向上を計った。この場合の出力特性をFig. 3に示す。発

振本数は全体で84本に減少したが、出力は9.2, 9.6, 10.2, 10.6 μm の各発振帯で、16, 12, 7, 6.5 W/本に増加したので、光学調整後日が経って例え出力が半分に低下しても、充分実験目的に適うことになる。以後の照射実験では、この主鏡を用いてレーザー発振を行なっている。この場合も、通常の発振帯以外に、11 μm 近くに01°1-03°0 か01°1-11°0 遷移によると思われる発振線が1本だけ現われた。⁸⁾

レーザーの出力特性を充分には調べなかったが、反射率91.5%の主鏡では、ガスの混合比は1:1:4 (=CO₂:N₂:He)の場合が出力、発振本数ともに最も大きいようである。なお、この反射鏡での回折格子側に対する主鏡側の出力比は1:6.5である。発振開始当初、出力は可成り変動するが、このレーザー装置では回折格子を回転させると共振器長が変化するので、マイクロメーターヘッドで回折格子を微動回転させることにより、手動で発振ピークを捕捉し、出力をほぼ一定に保つことが出来る。レーザー発振を1時間程続けていると発振は可成り安定し、手動で調整しなくても、出力の変動は30分に±3%程度にまで落着く。

2.2 照射実験

Fig. 3 Output of the line selective CO_2 laser with a 91.5% reflection main mirror.

これまでの実験では液体窒素で冷やす低温セルを用いていたが、^{2), 3)} 赤外吸収スペクトルのピーク幅を狭くし、マトリクス内分子を充分固定させた実験を行なうには、より低い温度に冷やせるセルが必要である。幸い、大阪酸素工業K. K. のクライオミニD型極低温小型冷凍機を使用する機会が与えられたので、液体窒素より低い温度から上での実験を試みることが出来た。

冷凍機試料端に銅ブロックを介して銅製の低温板ホルダーを取付け、銅ブロックを30Wのカートリッジヒーターとステンレスシース入り鉄コンスタンタン熱電対とで温度制御する。温度測定はこの銅ブロックの熱電対で行なったので、低温板の試料の実際の温度は、これより若干高いものと思われる。実験装置の概略は、以前の实验に用いたもの²⁾ とほぼ同じである。

2.2.1 BCl_3 の励起

クライオミニD型冷凍機は10Kまでの冷凍能力があるが、本実験では熱遮蔽が不充分であったので、試料温度は47Kまでしか到達しなかった。 BaF_2 板(30°×31mm)を47Kに冷やし、これに BCl_3 を200倍のXeで希釈して吹付け凝固させると、Fig. 4 (a)に示すようなスペクトルを得た。試料温度が低いことと、希釈度が高いことも寄与していると思われるが、 $^{10}\text{BCl}_3$ と $^{11}\text{BCl}_3$

の ν_3 振動による吸収ピークは充分分離しており、

Fig. 4 Spectrum change of BCl_3 (1/200) in Xe matrix by temperature rise after 60 min irradiation of cw CO_2 laser at 47K (10.6 μm band P(22), 942.35 cm^{-1} , 3.4W).

ピーク高さも、ほぼ同位体存在比に比例していることが分かる。

液体窒素温度での実験では 1023cm^{-1} にもピークが現われたが、²⁾ 同位体 BCl_3 試料を使用したにも拘らず、このピークは実験を重ねるに従って減少し、今回は全く現われなかった。気体状 SiF_4 の ν_3 振動は 1032cm^{-1} に吸収があり、⁸⁾ 低温マトリクス内ではこの吸収が低波数側へシフトすることと、 SiF_4 の方が BCl_3 に比べて高揮発性（蒸気圧は、 SiF_4 が -144°C で1 torr, BCl_3 が -91.5°C で1 torr）であることを考え合わせると、 1023cm^{-1} のピークは SiF_4 不純物によるものであったと考えるのが妥当のようである。Dowsらによる結晶状 BCl_3 の赤外吸収スペクトルの研究結果⁹⁾と合わせると、 BCl_3 の照射実験で現われる赤外吸収ピークの帰属はTable 1のようになる。

Table 1 Assignment of infrared absorption peaks in BCl_3 spectra.

Wavenumber cm^{-1}	Assignment
926	crystalline $^{11}\text{BCl}_3$ ν_3 in excess ^{11}B
936	crystalline $^{11}\text{BCl}_3$ ν_3 in excess ^{10}B
943	isolated $^{11}\text{BCl}_3$ ν_3 in Xe matrix
962	crystalline $^{10}\text{BCl}_3$ ν_3 in excess ^{10}B
980	crystalline $^{10}\text{BCl}_3$ ν_3 in excess ^{11}B
981	isolated $^{10}\text{BCl}_3$ ν_3 in Xe matrix

Fig. 4 (a) の状態の試料に、 $10.6\mu\text{m}$ 帯 P(22) 線、 942.35cm^{-1} 、3.4 W の連続光を60分照射してみたが、スペクトルはほとんど変化しなかった。これは、試料温度が低くて BCl_3 分子がXeマトリクス内に充分固定されているのに対し、 CO_2 レーザーの出力が小さくて BCl_3 分子を動かすには不十分なためと思われる。そこでレーザー照射を中止し、冷凍能力を絞ることにより試料温度を上げてスペクトルの変化を観測した。試料温度が $71\sim 77\text{K}$ と液体窒素温度に近くなると、Fig. 4(b)のようにピーク高が減少して裾の部分で幅が広くなり始め、 $80\sim 86\text{K}$ では(c)のようにスペクトルが全くくずれてしまった。この(c)のスペクトルでは $^{10}\text{BCl}_3$ のピークが大き

くなり、 $^{11}\text{BCl}_3$ のほぼ2%に達している。温度をさらに上げると結晶状 BCl_3 のスペクトル(d), (e)を得た。 $93\sim 96\text{K}$ でのスペクトル(d)と $97\sim 106\text{K}$ でのスペクトル(e)を比べると、後者では結晶状 $^{11}\text{BCl}_3$ のピーク 926cm^{-1} がわずかに大きくなっているのが分かる。

47K で照射したレーザー連続光の影響を調べるため、同じ稀釈度の試料で、レーザー照射なしに温度を上げてスペクトル変化を測定したが、Fig. 4(c)のように液体窒素温度近くでピーク幅が急に広くなることを除いて、Fig. 4とほぼ同様のスペクトル変化が観測された。ただし、最終的に得られた BCl_3 結晶スペクトルの各ピーク高さは全体的に低く、Fig. 4(e)の約 $\frac{1}{4}$ であった。

次に稀釈度を100倍に下げて、連続光を終始照射しながら温度を上げてスペクトル変化を観測したが、これもFig. 4と余り変らない測定結果を得た。すなわち、以前に行なった液体窒素温度での実験のように、レーザー照射により 926cm^{-1} の結晶状 $^{11}\text{BCl}_3$ の ν_3 ピークが顕著に生長する様子を観測することは出来なかった。

以前に行なった実験と今回の実験(Fig. 4)とで異なっている点は、試料温度が低いこと、稀釈度が100倍から200倍へ上っていること、レーザー光が 120Hz の連続パルス光から完全な連続光になっていることの3点である。試料温度はある程度高くした方が分子の運動に有利であることはFig. 4のスペクトル(c)をみても分かる。稀釈度も結晶を生成させるには低い方がよいだろうが、これらの条件を元にもとただけでは結晶化の促進に不十分であることが分かった。これまでの実験では、レーザー光が連続光であるかパルス光であるかによって照射効果に大きな差があるとは考えていなかったが、レーザー同位体分離の実験では、パルス光で効果があっても連続光では選択的な反応促進が出来ないと言う報告もあるので、¹⁰⁾ 共振器外部にチョッパーを入れてパルス光を照射してみることにした。チョッパーとして用いたのは金属羽の扇風機で、パルスの繰り返しは 92Hz 、パルス幅は 6.5ms であった。

パルス光照射の実験結果をFig. 5に示す。稀釈度は100倍にもどし、47Kで試料を凝固させてから、たえずレーザー照射をしながら試料温度を階段状に4K/5minの割合で上げて行き、5分毎にスペクトルを測定した。スペクトルの測定に要した時間は1回当たり約4分である。試料を47KのBaF₂板に凝固させた直後のスペクトルが(a)である。これはそのまま25分放置してもほとんど変化しなかった。この状態の試料に、10.6 μ m帯P(22)線、942.35cm⁻¹、ピーク出力3.5Wのパルス光を連続して照射しながら試料温度を上げて行くと、72K、30分照射では(b)のようにスペクトルがくずれ始め、76K、35分照射のスペクトル(c)を経て、(d)80K、40分照射後には結晶が生成しはじめた。更に照射をつづけると、981, 943cm⁻¹の各ピークは減少するのに対し、926cm⁻¹の結晶状¹¹BCl₃のピークは逆に成長し、(e)99K、70分照射時に最大値に達した。結晶状¹¹BCl₃(926cm⁻¹)、マトリクス内¹¹BCl₃(943cm⁻¹)、結晶状¹⁰BCl₃(962cm⁻¹)およびマトリクス内¹⁰BCl₃(981cm⁻¹)の各ピークの変化する様子を温度に対して点綴すると、Fig. 6のようになる。

Fig. 5 Spectrum change of BCl₃ (1/100) in Xe matrix by stepwise temperature rise (4 K/5 min) under successive irradiation of CO₂ laser pulses (10.6 μ m band P(22), 942.35cm⁻¹, 3.5 W, 6.5 ms, 92 Hz).

Fig. 6 Changes of the net peak heights in BCl₃ spectrum (Fig. 5) by stepwise temperature rise (4 K/5 min) under successive irradiation of CO₂ laser pulses (10.6 μ m band P(22), 942.35 cm⁻¹, 3.5 W, 6.5 ms, 92 Hz).

この図の曲線(a)から、 $^{11}\text{BCl}_3$ の結晶ピークは76~80Kで急に成長し、100K近くで最大値に達することが分る。念のため、同様の試料でレーザー照射なしに行なった昇温実験でも、 926cm^{-1} のピークが76~80Kで急に成長し、100 Kで最高値に達する傾向は変らなかった。共振器外チョッパーを用いているので、全照射光子数は連続光照射の場合に比べて59%に減っているにもかかわらず、 $^{11}\text{BCl}_3$ の結晶ピークの成長が連続光照射の場合より顕著であることから、 BCl_3 分子の選択的励起にはパルス光照射が効果的であることが分かる。Fig. 6で、943, 962, 981cm^{-1} のピーク高が95K以上の温度で次第に減少するのに対し、 926cm^{-1} のピークは112Kまでほぼその最高値を保っていることから、結晶状 $^{11}\text{BCl}_3$ が結晶状 $^{10}\text{BCl}_3$ 等と比べて、昇華しにくい状態にあるものと考えることが出来る。もし試料の昇華が凝固層の表面で起っているのなら、 $^{11}\text{BCl}_3$ の結晶は凝固層の奥の部分、つまり、低温板との境界面近くに分布していることになる。

マトリクス内の $^{11}\text{BCl}_3$ をパルス光で振動励起させることにより、 $^{11}\text{BCl}_3$ の結晶成長を選択的に促進することが出来たので、次に、 $^{10}\text{BCl}_3$ を励起する実験を行なった。稀釈度、昇温速度等の条件を同じにして行なった実験結果をFig. 7に示す。 BCl_3 を100倍のXeで稀釈し、47 Kの低温板上に凝固させると、(a)に示すようなスペクトルを得た。このスペクトルは、念のため20分放置した後も、ほとんど変化がなかった。この試料に $10.2\mu\text{m}$ 帯R(30)線、 982.08cm^{-1} ピーク出力3.5Wのパルス光を連続照射しながら、4K/5minの割合で試料温度を上げて行くと、(b)73K, 30分、(c)76K, 35分、(d)79.5K, 40分、(e)100 K, 70分のようにスペクトルが変化した。スペクトル(d)で 926cm^{-1} の $^{11}\text{BCl}_3$ 結晶ピークは現われているが、100Kに上げたスペクトル(e)では、 $^{11}\text{BCl}_3$ を励起した場合のようにこれがさらに成長するという事はなかった。

BCl_3 は分子間相互作用が強く、ホウ素同位体の組成によって結晶状 $^{11}\text{BCl}_3$ および $^{10}\text{BCl}_3$ の ν_3 ピークの現われる波数が変わると言われている。

Fig. 7 Spectrum change of BCl_3 (1/100) in Xe matrix by stepwise temperature rise (4 K/5 min) under successive irradiation of CO_2 laser pulses ($10.2\mu\text{m}$ band R(30), 982.08cm^{-1} , 3.5 W, 6.5 ms, 92 Hz).

パルス光で照射したFig. 5のスペクトル(d)とFig. 7のスペクトル(d)とを重ね合わせて比較するとFig. 8のようになる。成長した結晶状 $^{11}\text{BCl}_3$ のピークは、 $^{10}\text{BCl}_3$ を励起させた(b)の方が、 $^{11}\text{BCl}_3$ を励起させた(a)に比べて、 ^{11}B が多い場合の 926cm^{-1} より ^{10}B が多い場合の 936cm^{-1} の方に高く現われている。また、(b)の方が(a)に比べて結晶状 $^{10}\text{BCl}_3$ の2つのピーク、 962cm^{-1} (^{10}B 過剰)および 980cm^{-1} (^{11}B 過剰)が共に大きい。このように、 962cm^{-1} に鋭いピークを成長させることは出来なかったが、 $^{10}\text{BCl}_3$ を励起させて、ある程度の $^{10}\text{BCl}_3$ 結晶化を促進させることが出来たとみなしてよいであろう。

パルス光が $^{10}\text{BCl}_3$ の結晶化の選択的促進に有効であることの逆の証明として、同様の実験条件で、マトリクス内の $^{10}\text{BCl}_3$ を連続光で励起させてみた。その実験結果をFig. 9に示す。レーザー出力は $\text{cw}2.8\text{W}$ とやや小さかったが、99.5K、

Fig. 8 Comparison of spectra of BCl_3 (1/100) in Xe matrix after selective excitation of (a) $^{11}\text{BCl}_3$ and (b) $^{10}\text{BCl}_3$ with CO_2 laser pulses.

70分照射後のスペクトル(e)では、 $^{10}\text{BCl}_3$ を励起させたにもかかわらず、 $^{11}\text{BCl}_3$ の結晶ピーク 926 cm^{-1} が成長していることが分かる。これらの実験結果から、マトリクス内の $^{10}\text{BCl}_3$ を選択的に励起させて、 962 cm^{-1} の結晶状 $^{10}\text{BCl}_3$ のピークを鋭く成長させるには、パルスのピーク出力を大きくし、発振の休止時間を長くした方がよいのではないと思われる。

2.2.2 SF_6 の励起

BCl_3 を用いたホウ素同位体化合物の選択的励起の他に、 SF_6 を対象とした照射実験を試みた。 SF_6 をXeで200倍に希釈して47Kの BaF_2 低温板上に凝固させると、Fig. 10(a)のようなスペクトルを得た。Sには ^{32}S (95%)、 ^{33}S (0.76%)、 ^{34}S (4.22%)、 ^{36}S (0.014%)の4種の安定同位体があるが、⁽¹¹⁾ (a)のスペクトルには、 $^{32}\text{SF}_6$ と $^{32}\text{SF}_6$ の ν_3 振動ピークがそれぞれ 934 cm^{-1} ($10.60\text{ }\mu\text{m}$)と 916 cm^{-1} ($10.92\text{ }\mu\text{m}$)に明瞭に現われている。この47Kの試料に、 CO_2 レーザーの $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 帯P(30)線、 934.88 cm^{-1} 、3Wの連続光を75分照射したが、 BCl_3 の場合と同様、スペクトルはほとん

Fig. 9 Spectrum change of BCl_3 (1/100) in Xe matrix by stepwise temperature rise (4 K/5 min) under successive irradiation of cw CO_2 laser (10.2 μm band R(30), 982.08 cm^{-1} , 2.8 W).

ど変化しなかった。レーザー照射を止め、試料温度を上げて行くと、 934 cm^{-1} ピークは49~53Kで減少しはじめ、73~80Kでは(b)に示すように半分以上になると同時に、結晶状 $^{32}\text{SF}_6$ の ν_3 振動ピーク⁽¹²⁾が 907 cm^{-1} に現われた。試料温度がさらに上ると、マトリクス内 $^{32}\text{SF}_6$ のピーク 934 cm^{-1} は減少しつづけ、89~93Kでは(c)のようにほとんど消滅し、同時に結晶状 $^{32}\text{SF}_6$ のピーク高(907 cm^{-1})は最大値に達した。94~98Kでは(d)に示すように、この結晶状 $^{32}\text{SF}_6$ のピークは905と 909 cm^{-1} の2本に分れた。このように 907 cm^{-1} のピークが、温度が上がると2本に分離するのは、3重に縮退している結晶状 $^{32}\text{SF}_6$ の ν_3 振動が、結晶の対称性がくずれて縮退が解けるためと思われる。 BCl_3 の場合と異なり、 SF_6 の場合には CO_2 レーザーの連続光を照射したにもかかわらず、結晶成長が顕著であった。これは、 BCl_3 に

Fig. 10 Spectrum change of SF_6 (1/200) in Xe matrix by temperature rise after 75 min irradiation of cw CO_2 laser at 47K (10.6 μm band P (30), 934.88cm^{-1} , 3 W).

Fig. 11 Spectrum change of SF_6 (1/200) in Xe matrix by temperature rise (no laser irradiation).

比べて SF_6 の方が、分子間相互作用が強いと思われる。

分子状結晶の成長は、単なる昇温によっても生じることは BCl_3 の実験でもみられる通りである。この点を SF_6 についても確かめるために、レーザー照射をしない場合について、同種の試料の温度上昇によるスペクトル変化を測定した。その結果をFig. 11に示す。図から明らかなように、レーザー照射をしなくても結晶は成長するが、Fig. 11のスペクトル(c)と、Fig. 10のスペクトル(c)とを比較すると、結晶状 $^{32}\text{SF}_6$ のピーク 907cm^{-1} はレーザー照射をした場合の方がはるかに大きい。このように47Kで予めレーザー光を照射して注目成分を選択的に振動励起させておくと、例えばスペクトルに変化はなくても、後

の昇温過程で結晶成長が顕著であるのは、レーザー照射により振動励起された分子が、結晶生成しやすいような状態に寄せ集められているものと考えることが出来る。この事も、レーザー光による分子の泳動現象を裏付けるものと考えてよいであろう。

Sの他の同位体、 $^{34}\text{SF}_6$ の励起実験は、レーザー光出力がまだ不十分のため行なわなかった。また、 $^{32}\text{SF}_6$ をパルス光で励起させる実験は、装置の都合で行なえなかった。

3. まとめ

以上の実験結果から次のような事が言える。

試料温度を低くし、不活性気体による稀釈度を上げると、赤外吸収ピークは鋭くなり、同位

体差が明瞭になる。

試料温度を上げて行くと、マトリクス内に分散固定されていた分子が寄り集まって分子結晶が形成される。この際、レーザー光により注目する同位体化合物を振動励起させながら温度を上げた方が、レーザー光を照射しない場合より結晶の生成が促進される。

BCl_3 のように分子間相互作用の強い分子では、パルス光で照射しないと選択的な結晶化の促進が効果的に行なわれない。

SF_6 の場合は、連続光でも結晶化が促進される。また、47 Kの低温でレーザー照射してスペクトルに変化がなくても、後の昇温過程では、レーザー照射をしなかった場合に比べて結晶の生成が著しい。このことから、レーザーによる振動励起は結晶化を促進するような潜在的効果を持っており、励起種だけが互いに接触しないまでも結晶化しやすいような状態に、空間的に寄せ集められるのではないと思われる。

47 Kの低温ではレーザー照射をしてもスペクトルに変化はみられないが、温度を上げて行くと励起種の結晶ピークが生長することから、レーザー照射による結晶化の促進には、温度とレーザー出力とに関係したしきい値が存在するものと思われる。

試料温度、レーザーの出力、パルスの休止時間等を変えた実験を行なうことにより、レーザー光によるマトリクス内分子の泳動の機構が明らかになって行くであろう。

泳動の原因の解明は、今後の問題として残されている。

4. あとがき

Tuccioらがレーザーを用いた ^{235}U の濃縮実験に成功して以来¹³⁾レーザー同位体分離に関する研究が一段と広く盛んに行なわれるようになった。主として可視光レーザーを用いた光電離反応や、 CO_2 レーザーを用いた光解離反応、さらには種々のレーザーによる光化学反応等が研究されているが^{14), 15), 16), 17)}注目する同位体を余り高いエネルギー状態に励起すると、反応生成物が

活性であるため余分のエネルギーが非励起同位体に移乗して選択的な反応促進の効果が薄れることになる。これを避ける意味から、なるべく低い励起状態で起こる反応がもっと研究されてよいと思う。また、レーザー同位体分離を工業的生産に応用するには、光による反応の収率と処理量を上げる工夫が必要である。近年、凝縮昇華、吸着脱離、多孔質板透過等の物理化学的反應のレーザーによる選択的促進を同位体分離に応用する試みがなされているが^{18), 19)}これらの反応は、多分に統計的性質をもっており、低濃縮度多量処理に向いた方法なので興味深い。

ここに述べた光泳動による同位体分離も、レーザー光による1種の物理化学反応で、希ガス固体内分子の、おそらく1振動量子分の低い励起状態で生じる反応を分離に応用しようとするものである。今後、泳動の原因や機構を解明する基礎的研究を進め、実用的な同位体分離法としての可能性を探って行きたい。

終りに、この研究は京都大学工学部原子核工学教室の核燃料実験装置の一部を使用して行なわれた。実験の遂行に際しては岐美 格氏に種々の御配慮を頂いた。科学研究費特定研究のレーザー分光応募研究として研究費の配分を受けた。極低温小型冷凍機を大阪酸素工業開発部の御好意により試用することが出来た。装置の製作については、高尾新製作所、近藤巧社、共図計装社、服部鉄工所および井手信雄氏にお世話になった。それぞれに心から感謝の意を表明する次第である。

参 考 文 献

- 1) 和田一洋, 松津伸彦, 久保井紀介: 日本原子力学会年会, H39, 1976年3月27日, 東海大学.
- 2) 和田一洋: レーザー研究, **4** (1976) 225.
- 3) 和田一洋, 松津伸彦: レーザー研究, **5** (1977) 13.
- 4) P. T. Woods and B. W. Jolliffe: J. Phys. E, **9** (1976) 395.
- 5) T. M. Hard: Appl. Opt., **9** (1970) 1825.
- 6) P. K. Cheo: Lasers, vol. **3** (Marcel Dekker, Inc., 1971).
- 7) 田中厚夫: 大阪大学工学部博士学位論文, (1974).
- 8) T. Shimanouchi: Table of Molecular Vibrational Frequencies, consolidated vol. 1 (NSRDS-NBS 39, 1972).

- 9) D. A. Dows and G. Bottger: J. Chem. Phys., **34** (1961) 689.
- 10) For example, S. M. Feund and J. J. Ritter: Chem. Phys. Lett., **32**(1975) 255.
- 11) 日本放射性同位元素協会編: アイソトープ便覧(丸善株式会社, 昭和45年).
- 12) D. A. Dows and G. M. Wieder: Spectrochimica Acta, **18**(1962) 1567.
- 13) S. A. Tuccio, R. J. Foley, J. W. Dubrin and O. Krikorian: IEEE J. Quantum Electron. **QE-11** (1975) 101D.
- 14) A. Mooradian, T. Jaeger and P. Stokseth(eds.): *Tunable Lasers and Applications*(Springer-Verlag, 1976).
- 15) S. F. Jacobs, M. Sargent III, M. O. Scally and C. T. Walker (eds.): *Laser Photochemistry, Tunable Lasers, and Other Topics* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1976).
- 16) 霜田光一: 分光研究, **25** (1976) 3.
- 17) 山中正宣: レーザー研究, **4** (1976) 3.
- 18) N. V. Karlov: Opt. Comm. **18**(1976) 91.
- 19) K. S. Gochelashvili, N. V. Karlov, A. I. Ovchenkov, A. N. Orlov, R. P. Petrov, Yu. N. Petrov and A. M. Prokhorov: ZhETF, **70**(1976) 531; JETP, **43**(1976) 274.