レーザーレター 1

希ガスマトリクス内分子のレーザースパッタリング
における同位体効果

和田 一洋*・山 中正 宣**

安 井 正 也*・小 林 正 博*

(1980年 4 月30日 受理; 1980年 5 月29日 再受理)

Isotope Effect in Laser-Spattering of Molecules in a Rare
Gas Matrix.Kazuhiro WADA*, Masanobu YAMANAKA**, Masaya YASUI*
and Masahiro KOBAYASHI*

(Received April 30, 1980; Revised May 29, 1980)

With CO₂ laser pulses, SF₆ in Kr matrix on a ca. 50K Ge substrate is irradiated at a rate of 1 pulse/2 min, and the released gas is analysed with a quadrupole mass spectrometer. The amounts of ³²SF₆ and ³⁴SF₆ in the released gas decrease rapidly with laser shots, and the semilogarithmic plots of these amounts lie on straight lines for the first several shots. The rate constant on releasing ³²SF₆ (k₃₂) is smaller than that on ³⁴SF₆ (k₃₄) when ³²SF₆ ν₃ vibration is excited with 10-μm P(30) pulses, whereas k₃₂ is larger than k₃₄ when ³⁴SF₆ ν₃ is excited with 10-μm P(48) pulses. These experimental results likely lead us to a conclusion that laser-spattering for the nonexcited isotope is ready to be released when one isotope in a matrix is excited with infrared laser pulses.

1. はじめに

レーザー同位体分離あるいはレーザーを用いた光化学の研究は、主として気体試料を対象として行なわれているが^{1), 2), 3)}, 気体や液体を低温で凝固させたり、希ガスで稀釈・凝固させたマ

トリクス内分子のように、固体を標的とする研究も盛んに行なわれるようになってきた。

その状況はPoliakoffとTurnerの解説⁴⁾に詳しく述べられているが、本研究と関係の深い、希ガスあるいはそれに準じるガス(例えばN₂やCO)のマトリクスを赤外レーザーパルスで照射

* 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)

する場合に限っても、色々な観点からの実験が試みられている。すなわち、Ambartzumianらによるマトリクス内SF₆の光解離実験⁵⁾と、それに対するTurner⁶⁾、Mamantov⁷⁾、あるいはJones⁸⁾らによる追試と反論、MamantovらのSF₆をはじめとするマトリクス内各種分子に対する光化学反応の試み⁷⁾ Jonesらによるマトリクス内SF₆のパルス照射実験⁸⁾、田隅らによるマトリクス内分子の異性化反応の試み⁹⁾等である。中でもJonesらはその実験⁸⁾で興味深い現象を観測している。彼らは、Arマトリクス内の同位体濃縮されたSF₆(44%³⁴S)を対象に、マトリクスが損傷を受けないような低い光子密度のCO₂レーザーパルス(0.12J·cm⁻², 10-μm P(24)線)を用い、³²SF₆を振動励起させたところ、マトリクスの厚さは減らないのに、³²SF₆および³⁴SF₆の赤外吸収ピーク高さが同様に減少するという結果を得た。この際、多量体の生成を示すスペクトル変化がみられなかったことから、Jonesらは、レーザー照射の結果SF₆分子が軽重両同位体共にマトリクスより“migrate out”したと結論している。

これらの実験結果からいえることは、充分低温(10~20 K)のマトリクス内分子を赤外レーザーパルスで振動励起させる実験では、光解離や光化学反応はもちろん、光異性化反応も観測されておらず、また、migrationのような現象が生じてても、同位体効果は認められないということである。これは、マトリクスを介した励起状態の緩和が非常に速いためであると考えられている⁴⁾。

しかし、我々が先に行なった実験結果は、TEA CO₂レーザーによるものではないが、同位体効果の点で上述の結論とは異なっている。液体窒素温度のXeマトリクス内にBCl₃を分散させ、CO₂レーザーの10.6μm光、3 W、120 Hzで¹¹BCl₃を振動励起させた実験では、BaF₂あるいはCuの試料保持板上にBCl₃の結晶成長が認められ、この結晶は¹¹BCl₃に濃縮されていた^{10), 11), 12)}。これは、選択的に振動励起された¹¹BCl₃が、比較的軟らかいマトリクス内を動きまわる一種の光泳

動現象の結果であると考えられるが¹³⁾、同じ実験で、レーザー照射中に放出される気体には、逆に僅かながら¹⁰Bの濃縮が認められている。¹¹⁾

これまでの実験^{5), 6), 7), 8), 9), 10)}は分析手段として赤外分光光度計を用い、マトリクス内分子の変化をスペクトルの変化から推測している。しかし、Turnerらが指摘するように⁶⁾、分光分析は測定条件に充分注意を払わないと、スペクトルの見かけ上の変化から現象の本質を見誤る恐れが多分にある。本研究は、マトリクス内分子を赤外レーザーで振動励起させた場合に生じる反応について、同位体効果を別の観点から確かめるため、より確実な分析手段として質量分析計を用い、パルス照射に伴う気体放出(レーザースパッタリング)において、同位体効果がどのように現われるかを調べようとするものである。

2. 実験と結果

実験装置の構成は、光路内のビーム拡大器とパワーモニターを除けば、従来のもの¹¹⁾と本質的に同じである。試料の保持板として38°×3¹のGe結晶を用い、これを小型冷凍機(大阪酸素工業、クライオミニD)で冷やす。Cuの熱伝導部における到達温度は約50 Kであった。この保持板は垂直軸まわりに回転でき、レーザー照射時は、試料面ができるだけ光軸に垂直になるようにした。レーザー照射窓には40°×4¹のNaCl結晶を用いている。レーザー(Lumonics TEA 103)は混合比He: CO₂: N₂=81: 11: 8、放電電圧38KVで運転した。レーザー出力は照射の前後に測定し、照射中は、レーザー照射窓からの反射光によりショット毎の出力の相対的变化をモニターした。出力の変動は、ミスショットを除き±5%以内に収まっている。質量分析は4重極型分析計(日電バリアン NAG 536)を用いて行なった。レーザーモニター出力と質量分析計出力は、10MHz、2チャンネルのストレージオシロスコープで読みとった。

気体試料導入系においてSF₆をKrで100倍に稀釈し、試料保持板上に、ノズルより約0.1 atm

$\text{cc} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で20分間吹き付ける。試料厚さは、現われる干渉縞の数から数 μm 程度と推定される。Krマトリクスを用いたのは、 $^{32}\text{SF}_6$ の ν_3 吸収線と CO_2 レーザー発振線との一致が、他の稀ガスマトリクスに比べて良かったからである。

レーザーパルスを照射すると、マトリクスからパルス状に気体が放出され、最初のショットでは、質量分析計真空室の真空度が 1×10^{-7} Torr から 1×10^{-4} Torr まで瞬間的に悪くなる。

Ge板上の試料を CO_2 レーザーパルス、 $10\text{-}\mu\text{m}$ P(30)線、 13J 、 $\sim 1.3\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、繰り返えし2分、で照射し、放出される気体中の $^{32}\text{SF}_6$ および $^{34}\text{SF}_6$ の量をa) $\text{M/e}=127: ^{32}\text{SF}_5^+$ およびb) $\text{M/e}=129: ^{34}\text{SF}_5^+$ において交互に測定して、これらの質量ピーク高さを片対数グラフ上に点綴するとFig. 1のようになった。図中、質量ピーク高さの各測定

Fig. 1 The changes of mass peak heights a) $^{32}\text{SF}_5^+$ and $^{34}\text{SF}_5^+$ and of the isotope ratio $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ with the shot number, in the analysis of released gas from Kr matrix irradiated with $10\text{-}\mu\text{m}$ P(30) pulses to excite $^{32}\text{SF}_6$ ν_3 vibration.

点に付したエラー棒は、オシロスコープ上の波形の広がり範囲を表わしている。この図から、質量ピーク高さはレーザーパルスのショット毎に急激に減少するが、最初の数個の測定点は、 $^{32}\text{SF}_5^+$ 、 $^{34}\text{SF}_5^+$ 共によく直線に乗ることが分かる。

質量ピーク高さの減少が直線に乗ることから、レーザースパッタリングの第一段階は一次反応とみなすことができる。この直線の勾配は反応定数に相当するから、勾配が急な程、分子は放出されやすいことになる。 $^{32}\text{SF}_6$ に対する $^{34}\text{SF}_6$ の反応定数の比 k_{34}/k_{32} を最小2乗近似による勾配の比から求めると1.75となった。これは、 $^{32}\text{SF}_6$ を振動励起させた場合に、 $^{34}\text{SF}_6$ の方が放出されやすいことを意味する。最初の数発に続くショットについては質量ピーク高さの減少はゆるやかになり、この領域では勾配に有意の差は認められない。Fig. 1の上部には分析結果から得た同位体比 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ を合わせて示す。ただし、質量ピーク高さはショット毎に減少しており、 $^{32}\text{SF}_6$ と $^{34}\text{SF}_6$ の量が同一ショットについては測定されていないので、各ショットに対する $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ は、その前後の測定点に対する値を平均した。この同位体比は最初の数ショットを除き、ほぼ天然の値(0.044)になることが分かる。

レーザー発振線を $10\text{-}\mu\text{m}$ P(10)に移して、 $^{32}\text{SF}_6$ および $^{34}\text{SF}_6$ の吸収線から充分高波数側に離れた場合には、Fig. 2に示すような結果を得た。最初の1ショットを除き、 $^{32}\text{SF}_5^+$ および $^{34}\text{SF}_5^+$ の量は共にレーザーショットに対してほぼ一定となり、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の値を全体にわたって平均すると天然の同位体比に近い値となった。これは、Ge板(透過度50%)等のレーザー光吸収による加熱現象と考えられる。

Fig. 1において、 $^{32}\text{SF}_6$ を励起させたにもかかわらず $^{34}\text{SF}_6$ が放出されやすいということは、これが、 $^{34}\text{SF}_6$ の振動エネルギー準位が $^{32}\text{SF}_6$ のそれより低いことによるのか、あるいは、励起分子より非励起分子の方が放出されやすいことを意味するのかは、興味ある問題である。そこで、同様の試料を CO_2 レーザーの $10\text{-}\mu\text{m}$ P(48)線、

Fig. 2 The changes of mass peak heights a) $^{32}\text{SF}_5^+$ and $^{34}\text{SF}_5^+$ and of the isotope ratio $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ with the shot number, in the analysis of released gas from Kr matrix irradiated with $10\text{-}\mu\text{m}$ P(10) pulses not to excite both $^{32}\text{SF}_6$ and $^{34}\text{SF}_6$ vibrations.

4.4 J, $\sim 0.4\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ パルスで照射して, $^{34}\text{SF}_6$ を励起させてみた。結果は k_{34}/k_{32} の値が 0.72 となり, $^{34}\text{SF}_6$ を励起させた場合には $^{32}\text{SF}_6$ が放出されやすいことが分かった。これら 2 種類の実験から, マトリクス内分子を選択的に振動励起させると, 非励起分子の方が放出されやすいという結論が導かれる。

反応定数の比 k_{34}/k_{32} の, レーザー発振線に対する依存性を調べてみたところ, Fig. 3 のようになった。発振線毎にレーザーエネルギーが異なるので, 参考条件としてその値を添えておいた。 $10\text{-}\mu\text{m}$ P(30) 線については, 図中口印で示すように, 光路内に金属メッシュを入れてエネルギーを下げた実験も行なってみた。この場合, 光子密度が下がると反応定数の比は逆に大きくなるという結果を得た。

Fig. 3 The change of the ratio of rate constant k_{34}/k_{32} in laser scattering with CO_2 laser lines.

3. まとめ

レーザースパッタリングにおいて放出される分子の量は, マトリクスの状態, マトリクス内の分子の量, レーザーパルスのエネルギー等に依存すると思われるが, 試料量を一定にそろえることが現状では困難なことから, 放出気体量のレーザーエネルギー (あるいは光子密度) 依存性が未知であるため, 質量ピーク高さの測定値および反応定数比の全誤差を評価するには到っていない。しかし, 同一実験条件下の質量ピーク高さの測定値が, 例えば $10\text{-}\mu\text{m}$ P(48) 線で照射した場合には第 1 ショットで, $\pm 33\%$ の範囲に散らばる (最大値が最小値の 2 倍) にもかかわらず, 勾配の比つまり反応定数の比は, Fig. 3 にみられるように比較的良い一致を示している。このことから, その絶対値はともかくとして, k_{34}/k_{32} の値は, $^{32}\text{SF}_6$ を励起させた場合と $^{34}\text{SF}_6$ を励起させた場合とでは, 1 をはさんで有意に逆転するとみなしてよいであろう。従って, この実験から, 少なくとも試料作製直後の新しく厚いマトリクスについては, パルス照射に伴う気体放出において同位体効果が存在し, しか

も励起同位体より非励起同位体の方が放出されやすいように思われる。

本研究では、分析に4重極型質量分析計を用いているが、この型式のものは、本質的に軽重両同位体の量を同時測定できないため、質量ピーク高さが急激に変化するような現象には必ずしも適していない。従って、ここでは、レーザースパッタリングにおいて上述のような同位体効果が存在するらしいことに注意を喚起するにとどめ、より厳密な議論は、例えば磁場偏向型質量分析計を用いるような、より精密な実験結果を待つことにしたい。

最後に、本研究は、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って行なわれた。計測手段の選択や実験結果の評価に関して高橋 修、荻野晃也両先生に有益な御意見を頂いた。J. J. Turner 教授には、公表に先立って興味深い解説資料の御提示を受けた。研究費は、文部省科学研究費特定研究のレーザ分光等と、山田科学振興財団援助金、および新技術開発事業団の実験調査費とから助成を受けた。それぞれに、深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) See, for example, R. V. Ambartsumian and V.S. Letokhov: *Chemical and Biological Applications of Lasers*, vol. 3, Ch. 2 (ACADEMIC PRESS, New York 1977).
- 2) 霜田: 分光研究, **25** (1976) 3.
- 3) 山中: レーザー研究, **4** (1976) 3.
- 4) M. Poliakoff and J. J. Turner: "Infrared Laser Photochemistry in Matrices" in C. B. Moore's *Laser Series* (to be published); and private communication.
- 5) R. V. Ambartsumian, Y. A. Gorokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretzky and N. P. Furzikov: *JETP Letters*, **24** (1976) 256.
- 6) B. Davis, M. Poliakoff, K. P. Smith and J. J. Turner: *Chem. Phys. Letters*, **58** (1978) 28.
- 7) R. A. Crocombe, N. R. Smyrl and G. Mamantov: *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 6526.
- 8) L. H. Jones, S. Ekberg and L. B. Asprey: *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 1566.
- 9) M. Tasumi, H. Takeuchi and H. Nakano: *Chem. Phys. Letters*, **68** (1979) 44.
- 10) 和田: レーザー研究, **4** (1976) 225.
- 11) 和田, 松津: レーザー研究, **5** (1977) 13.
- 12) 和田, 山中, 天野, 石川, 小森: レーザー研究, **6** (1978) 23.
- 13) 和田: 応用物理, **48** (1979) 999.