レーザー解説

化学レーザー研究の最近の動向

小原 實*・藤岡知夫*

(1981年4月23日 受理)

Recent Progress in Chemical Laser Researches

Minoru OBARA and Tomoo FUJIOKA

(Received April 23, 1981)

1. はじめに

1964年にKasperとPimentel¹⁾が、 CF_3I と CF_3I の光解離から生成したよう素原子の $1.315\ \mu\text{m}$ のレーザー発振に成功して以来17年を経過した現在、化学レーザーの高出力レーザーとしての位置は名実ともにゆるぎないものになってきた。^{2,3)} 最初の化学レーザーの発振の成功から1969年頃までは種々のレーザーの発見の時代で、化学発光測定、分光学などを駆使して新しいレーザー媒質の探索および発振媒質の動力学的速度定数の決定などからその媒質の潜在能力の評価などに重点が置かれていた。1969年以降高出力レーザーとしての研究開発が急速に発展してきた。その発展は、電気放電点火、レーザーの連続発振、純粋な化学レーザー²⁾ (外部点火入力を必要とせず化学反応だけで動作する化学レーザー)、エネルギー移乗型の化学レーザー²⁾などの出現に依るところが大きい。

その後、連続高出力レーザーの発達はガスダイナミックレーザーの技術的發展で生みだされた流体力学的技術に負うところが多かったが、

現在では、ガスダイナミックレーザーに比肩するに至っている。主な連続高出力レーザー媒質としては、 HF/DF 、 $\text{DF}-\text{CO}_2$ などである。1970年代後半に出現した O_2/I の電子エネルギー移乗型の連続発振のよう素原子レーザー⁴⁾⁵⁾¹³³⁾も高出力レーザーとしてのポテンシャルを有しており、特にアメリカで積極的に高出力化の研究開発が進んでいる。

パルス高出力レーザーの発達は、大強度相対論的電子ビーム点火技術⁶⁾⁷⁾ 大体積光点火技術⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾の発展に依る。

高出力化学レーザーの性能の向上に、光損傷強度の高い光学素子の開発⁹⁾が大きく寄与しているのは、他の高出力レーザーの場合と同じである。

1970年前後に、化学レーザーの種々の過程の動力学的速度定数、分光学的定数の正確な測定値、計算値が求められるようになると、急速に化学レーザーの出力特性の解析の理論研究が進んだ。現在では、反応速度定数、分光学的定数の信頼できる数値が報告されている HF 、 DF 、 HCl 、 HBr 、 $\text{DF}-\text{CO}_2$ レーザー系などの解析は

* 慶応義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)

Faculty of Science and Technology, Keio University (3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, 223, Japan)

正確に出来る段階にある。化学レーザーの国際会議としては現在Symposium on Gas-Flow and Chemical Lasersが隔年で開催され、1980年はフランスのマルセイユで開催された。¹²⁾¹³⁾

1970~1976年頃には数多くの化学レーザーの総説および解説が数多く発表された。^{14~20)} 現在、化学レーザーも発展し、多岐にわたっているのが最近の動向を総合的に詳細に述べるのは難しいので、筆者の入手できる資料の範囲で、1976年以降の化学レーザーの研究の動向に主眼を置いて、まとめてみよう。パルスと連続発振とに分けて述べた方が解り易いので、それに従う。

2. パルス化学レーザー研究の動向

2.1. パルスハロゲン化水素レーザーの理論研究

化学レーザーの化学反応動力学的手法を用いた理論解析は1969年にCohen²¹⁾らによって始められた。CohenらはTurner²²⁾らが開発した

“NEST”というコードを用いて、光点火HCl化学レーザーの小信号利得を計算したが、レーザー出力特性を求めることはできなかった。ハロゲン化水素レーザーは多重振動バンドでカスケード遷移をし、多波長で発振するのでレーザー発振の記述は簡単ではない。

レーザー出力特性を記述したモデルは、1970年にAirey²³⁾によって構築された。Airey²³⁾は、レーザー発振中の小信号利得がレーザー共振器の発振閾値に等しく、かつ最大利得を有する遷移のみがある時刻に発振するという仮定を置いて、HCl化学レーザーの理論解析を行なった。Cl/HBr系では $v=1 \rightarrow 0$ の振動バンド内のみで発振が生ずるので、彼のコードでは H_2/F_2 、 H_2/Cl_2 系のような多重振動バンドのレーザーは記述できなかったが、Cl/HBr系のHClでは出力エネルギー、パルス幅および発振線の回転量子数の変化などで実験結果と良い一致がみられた。²³⁾

振動準位のカスケード発振を記述できる複雑なモデルは1972年にEmanuelら²⁴⁾によって開発された。KerberとEmanuelら²⁵⁾はそのコード(RESALE-1)を用いて光点火 H_2/F_2 化学

レーザーの理論解析を実行した。Suchardらは²⁶⁾ RESALE-1コードを用いて、 H_2/F_2 化学レーザーの H_2 の効果を計算機シミュレーションし実験結果と比較した結果、レーザー発振遅れ時間とレーザーパルス波形において良い一致がみとめられた。その後、Kerberら²⁷⁾ Emanuelら²⁸⁾により、それぞれDF- CO_2 エネルギー移乗型レーザー、HClレーザーの解析がなされた。

以上は光点火レーザーの解析で、初期に δ 関数的にF原子もしくはCl原子を与える方法を用いていた。しかし、電気放電点火では双方のドナーが解離し、またイオン反応が生ずるので解析が複雑になる。放電点火のモデルは1973年にLyman²⁹⁾によって構築され、その解析結果は SF_6/H_2 系HFレーザーの実験値と良い一致をみた。電子ビーム点火レーザーでは、点火反応がさらに複雑になり、プラズマ理論を含んだコードがHoflandら³⁰⁾により提案されたが、点火メカニズムの解析のみにとどまっている。

以上の化学レーザーモデルでは回転緩和過程^{55,56)}が無視されていたが(回転温度と並進温度は常に熱平衡にあると仮定していた)、1975年にHoughとKerber³¹⁾は回転緩和過程を考慮に入れたモデルを構築し、HF化学レーザーに与える回転緩和過程の影響を明らかにした。その後、Creighton,³²⁾ Moreno,³³⁾ Hall,³⁴⁾ Ben-Shaulら³⁵⁾ Sentman³⁶⁾、Skifstadら³⁷⁾により回転緩和のHFレーザーに与える影響が解析されてきた。1978年にKerberら³⁸⁾はパルス H_2/F_2 レーザーにおける回転非平衡の、種々のレーザー出力特性に与える影響を詳細に解析し発表している。1979年にAlfassiら³⁹⁾は大気圧パルス H_2/F_2 レーザーの出力特性を回転非平衡の効果を考慮して解析し実験結果と比較した結果、良い一致をみた。HF分子の回転緩和速度の詳細な測定はHinchenとHobbs⁵⁵⁾によりなされた。

以上まで述べてきた理論研究の動向は回転緩和過程などを考慮に入れた複雑なモデルを構築し、レーザーの出力特性を微視的に解析するものである。しかし、一方には、モデルを単純化し巨視的に解析を行なう方向がある。この要請

は、化学レーザーの高効率化、高出力化を目標にしレーザーシステムを設計するにはレーザー出力に影響を及ぼす多くのパラメータに対する系の応答を比較検討することが必要であり、複雑なレート方程式モデルでは計算量・計算時間は膨大なものとなるからである。支配的な反応のみで構成した、単純化したレート方程式モデルは、Emanuelらにより H_2/F (単反応) 系,⁴⁰⁾ H_2/F_2 (連鎖反応) 系,⁴¹⁾ Kerberにより $\text{DF}-\text{CO}_2$ エネルギー移乗型レーザー⁴²⁾ に関して発表された。さらに、Igoshinら⁴³⁾ により H_2/F_2 系が、Sato⁴⁴⁾ により HI/SF_6 系が解析されている。1981年には、Udagawaらによりパルス H_2/F_2 レーザー特性の点火モード依存性⁴⁵⁾ および H_2/F_2 系と H_2/F 系の出力特性比較⁴⁶⁾が報告された。パルス H_2/F_2 レーザーのスケール則もこのモデルによって解析されている。⁴⁷⁾

他のレーザーでは、Fujimotoら^{48,49)} により H_2 の振動励起による HCl レーザーの特性改善の解析が、Udagawaら⁵⁰⁾ により HI/Cl_2 系を用いることによる HCl レーザーの特性改善の理論解析がなされた。パルス HBr 化学レーザーの理論解析はIyodaら⁵¹⁾ により行われている。

化学レーザーの解析に用いられる化学反応およびエネルギー移乗・失活反応過程の速度定数に関する研究も、化学レーザーの実験的理論的研究の発展につれて急速に増加してきた。そのために、ハロゲン化水素分子の速度定数、分光学的定数は非常に正確に求められている。正確な一連の速度定数があつて始めて信頼できる数値解析が実行可能であるが、現在最も信頼できる HF 、⁵²⁾ DF 、⁵³⁾ HCl ⁵⁴⁾ の速度定数のファイルはCohenによるものである。

2.2. パルス化学レーザーの実験研究

2.2.1. HF (DF) レーザー

研究が最も盛んな化学レーザーが HF (DF) レーザーである。

パルス点火としては、大強度相対論的電子ビーム(IREB)、^{6,7,57,61,72-74)} 紫外光(UV) ^{8,10,11,62 64,84,92)} 電気放電⁶⁵⁻⁷¹⁾ 点火などが用いられている。REB

点火は高圧力・大体積の媒質を点火でき、ハイパワーの比較的短パルス出力を得るのに適している。紫外フラッシュ光点火は大体積の媒質を均一に点火でき比較的長いパルスの高エネルギー出力を得るのに適している。電気放電点火は簡便であるので、 SF_6/H_2 、 $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_6$ 系などの実験室規模の小型装置に用いられている。REB点火では最大4.2kJ/パルス、⁷⁾ 紫外フラッシュ点火では292J/パルス⁸⁾ (DFで144J/パルス)、放電点火では25J/パルス⁷¹⁾ が報告されている。現在までに報告されている代表的出力特性値をTable 1にまとめておく。Table 1で化学効率とは、化学反応物の全発熱エネルギーに対するレーザー出力の比である。

どの点火法を採用するにせよ、安定な H_2/F_2 の混合技術の確立が先ず重要である。冷却なしの室温で H_2 と F_2 とを安定混合するには、微量の O_2 ガスの混合が不可欠である。Truby^{75,76)} は $\text{H}_2/\text{F}_2/\text{O}_2$ の安定混合に関する実験研究を行ない、全圧力11気圧までの安定混合に成功している。さらに、高圧混合ガスの自爆の機構を研究し、第3爆発限界の過程で自爆すると言うよりむしろ、混合容器内壁と関係した反応で自爆すると結論し、その自爆反応のモデルを提案している。⁷⁶⁾

しかし、実際の電子ビーム点火実験では反応による圧力上昇分の解放技術の制限と思われるが、封入圧力は2気圧程度までの実験しか実行されていない。 HF レーザー・シミュレーション・コードを用いた $\text{H}_2/\text{F}_2/\text{O}_2$ 系 HF レーザーの10気圧までの理論解析結果によると、レーザー出力は封入圧力とともに増加する。⁷⁷⁾

HF レーザーの増幅は、 HF レーザーが多波長であるため、入射ビームのスペクトル特性とそれらのスペクトルが利得を有するような増幅器が必要である。増幅実験は、Los Alamos National Lab.,⁷⁸⁾ Sandia National Labs.,⁷⁹⁻⁸¹⁾ Lebedev⁸³⁾ などで行われてきた。PattersonとGerberらの初期の実験では放電点火の発振器(SF_6/HI)と H_2/F_2 のREB点火の増幅器(H_2/F_2)との組合せ⁷⁹⁾で行われていたが、最近で

Table 1. パルスHF (DF) レーザーの代表的出力特性値

発表年 点火法	1974 REB	1974 REB	1975 REB	1976 REB	1978 REB	1976 UV	1976 UV	1979 Discharge	1979 Discharge
混合ガス	C_2H_6/SF_6 $=1/10$	$H_2/F_2/O_2/SF_6$ (10/36/14/10)	$H_2/F_2/O_2/He$ (8/30/1/61)	$H_2/F_2/O_2/SF_6$ (2.5/10/3/1.3)	$H_2/F_2/O_2/He$ (30/75/6/250)	$H_2/F_2/O_2/Ar$	$D_2/F_2/O_2/Ar$	H_2/SF_6 (1/7)	D_2/SF_6 (1.4/7)
圧力(Torr)	330	700	760	1180	722	760	760	80	80
パルス出力 (J/パルス)	380	2300	5.3	4200	10.9	292	144	0.9	0.54
パルス幅	23nsec	35nsec	2μsec	20nsec	1μsec	2.7μsec	3.8μsec	300nsec	300nsec
特性出力 (J/l)	14.4	94	51	130	91(100) ⁷⁴⁾	22.8	11.3	5.0	3.0
電気効率(%)	14	178	875	180	936	29	14	—	—
化学効率(%)	>28	3.3	2.8	11.4	4.7	8.1	4.0	6.3	2.8
文献	(72)	(73)	(60)	(7)	(59)	(8)	(8)	(65)	(65)

は発振器・増幅器ともREB点火 H_2/F_2 レーザーを用いてスペクトル整合を改善している^{80,81)}

HFレーザーは小信号利得係数、およびV-T緩和速度が大きいので大体積増幅器の逆転分布持続特性が劣ると考えられるが、彼らの大体積増幅器実験⁸¹⁾によれば、 $2 \times 10^7 W/cm^2$ (パルス幅50nsec)の入力ビーム強度で、発振器と増幅器とのタイミングをうまく合せると増幅器を発振器として取出せた出力の90%を増幅出力として取出すことができるのみならず、寄生発振もかなり抑圧することができている。さらに、彼らは大口徑 H_2/F_2 増幅器の出力光の波面の歪特性、および集光特性を測定している⁸⁰⁾

光点火方式では、 F_2 の初期解離度が低いのでレーザーパルス幅は長くなるが、キセノン・フラッシュの駆動電源が簡単なので技術的困難が比較的少なく大容量の装置^{8,62)}が製作できることに魅力がある。初期解離度を増加させるために、 MoF_6 、 VF_5 などの添加ドナーを混入する研究も報告されている。TEA CO_2 レーザーの予備電離に広く用いられている表面スパークから発生する紫外光を、 H_2/F_2 の光点火光源に応用した実験が最近報告されている^{63,64)} 渡辺ら⁶³⁾は $H_2/F_2/Ar/O_2$ 中のテフロン表面スパークから発生する紫外光でHFレーザーを点火し、キセノンフラッシュ点火よりも優れた出力特性を得ている。さらに、この新点火方式により短

パルス点火^{63,64)}が可能となる。光点火方式では、高速繰返しも比較的簡単に実現できると思われるが、LimpaecherとWoodroffe⁸²⁾は F_2 の定常流に、高速パルスのに開閉できるバルブで H_2 を断続的に混合させ、60ppsまでのパルスの混合で H_2/F_2 の反応炎が切断でき、60ppsのレーザー出力を得るのに成功している。

放電点火方式は、ふっ素ドナーが全て電気陰性度の大きいガスであるので、ガス圧力を上昇させると線状放電に成り易く、高圧力・大体積の点火には適さない⁶⁷⁾しかし、本方式は高速繰返し動作^{105,106)}には適している。放電点火HFレーザーの特性改善を目標に、放電電源^{65,68,70)}電極^{66,67)}予備電離方式^{66,65)}レーザー共振器⁶⁹⁾などの面から技術的改良が加えられている。

HFレーザーの短パルス化の研究では、Getzingerら⁸⁸⁾が電気光学素子の光シャッタによる切り出し、Schillingら⁸⁹⁾による短パルス点火法による多波長HFレーザーの短パルス発生、Simonis⁹⁰⁾による可飽和吸収体を用いた受動モード同期による単一波長HFレーザー短パルスの発生、およびDekaら⁹¹⁾によるArガスの気中破壊を用いた短パルスの切り出しなどがある。

2.2.2. HClレーザー

HClレーザーはDFレーザーとスペクトル特性が類似しているので、大気中の伝搬特性が優れているが、出力特性が劣っているのでDFの

代替レーザーとは最近まで考えられなかった。しかし、DFレーザーよりも取扱い易いレーザーであるので、最近HClレーザーの性能向上の研究⁹³⁻⁹⁶⁾が行われている。1979年にAmeurら⁹³⁾は H_2/Cl_2 を放電点火し110mJ/パルス(0.37J/l)の出力を1.5%の電気効率で得ている。1981年に伊奥田ら⁹⁴⁾は H_2/Cl_2 にX線予備電離とUV予備電離を同時に印加し、 H_2/Cl_2 から133mJ/パルス(0.67J/l)のHClレーザー出力を0.9%の電気効率で得ている。

2.2.3. HBr レーザー

HBrレーザー発振スペクトルは4 μ m帯に多数存在する。CO₂、N₂OおよびO-D、C-D、C-N結合を含む化学物質の吸収帯がこの波長帯にあるので、スペクトル応用が盛んである。

最近、長田、豊田、難波⁹⁷⁾は $H_2/Br_2/Ar$ 混合ガスを放電点火し、多波長HBrレーザー出力で1.4J/パルス(パルス幅約2 μ sec)を電気効率約0.5%で達成した。発振線数は多波長発振の場合に4.0 μ m~4.7 μ mの間で13本、単一波長発振の場合には3.9 μ m~4.6 μ mの間で28本であった。⁹⁷⁾大館、藤岡⁹⁸⁾は H_2/Br_2 系HBrレーザーにCl₂を作用させる(Cl₂によりパッシベーションする)と、封じ切り動作寿命が飛躍的に伸びることを発見した。この成果はHBrレーザーの応用を考える場合に非常に有益である。

2.2.2.4. よう素原子レーザー^{2,99-103),135)}

CF₃I、C₃F₇Iなどの光解離で選択的にI(²P_{1/2})を生成するよう素原子レーザーは、ICF用ドライバースとして、マックス・プランク研究所^{2),100),135)}マンチェスタ大学¹⁰²⁾サンディア国立研究所¹⁰¹⁾などで高出力化の研究が実行されてきた。マックス・プランク研究所では、最大出力約300J/パルス、パルス幅250psecのレーザーシステムをプラズマ実験¹³⁵⁾に用いている。総合エネルギー効率はNdガラスレーザーシステムと同程度である。さらに、CF₃I、C₃F₇Iなどの再生の研究も最近行われてきた。¹⁰³⁾

3. 連続化学レーザー研究の動向

3.1. DF (HF), DF-CO₂ レーザー

最近のHF (DF) レーザーの研究は小出力レーザーと超大出力レーザー研究に2分される。小出力レーザーは出力安定性¹¹⁵⁾単一横モード発振¹¹⁵⁾発振周波数安定性¹¹¹⁾などが要求され、超大型レーザーのパラメータ測定用プローブレーザー¹¹²⁾二重共鳴実験の光源⁵⁵⁾などに応用される。小出力レーザーは垂音速型で、Hinchinら¹¹⁴⁾によって研究が始められ、Glazeら¹¹⁶⁾Hinchin¹¹⁵⁾Spencerら¹⁰⁹⁾Gastaudら¹⁰⁷⁾Bertrandら^{108,110)}Munchら¹¹¹⁾によって性能向上の研究がなされてきた。

超大型DF²⁾HF²⁾DF-CO₂²⁾レーザーの研究成果の公表は軍事機密等の制限でほとんどないが、点火方式は、燃焼¹¹⁷⁾か二次化学反応^{113,118,119)}点火である。アークヒーター¹²⁰⁾電気放電¹¹⁵⁾点火はほとんど用いられていない。燃焼型DFレーザー¹¹⁷⁾はF₂とC₂H₄もしくはNF₃と他の炭化水素を燃焼させふっ素原子を生成し、それにD₂を注入して

の励起反応でDF(v)を生成する。一方、二次的化学反应^{113,118)}で点火する場合には、

の反応でふっ素原子を生成し、それにD₂を注入して(1)の反応でDF(v)を生成する。DF-CO₂TCL^{118,119)}の場合には、さらにCO₂を下流で注入して

のV-Vエネルギー移乗でCO₂を励起する。

HF, DFレーザーの新しい反応物¹²¹⁻¹²³⁾の研究も盛んに行われている。

3.2. HCl (DCl) レーザー

HClレーザーの発振波長はDFレーザーとよく似ているので、DFの代替レーザーとして最

(379)

近, パルスモードとともに連続でも盛んに研究が行われている。^{124,125)} Arnoldら^{124,127)} は純粋なHCl化学レーザーを開発した。彼らは, ClO₂とNOとの反応で塩素原子(Cl)を生成し, そこにHIを注入混合して

の励起反応でHCl(ν)を生成し, HClレーザー発振に成功した。最大出力は4Wで化学効率は6.6%である。

Meinzerら¹²⁵⁾ はClFとH₂, ClFとD₂の励起反応からそれぞれHF/HCl, DF/DCIのレーザー発振に成功した。まず, 燃焼器にH₂/F₂/Cl₂を注入して, 主にClFとFを生成し, これをノズルから断熱膨張させながらH₂を混合させ

(5)(6)(7)の反応でHF(ν)とHCl(ν)が生成され, HF/HClが同時発振する。特性出力はHClで7.8kJ/lb.(300W), HF/HClで44.3kJ/lbであった。HClの小出力プローブレザーとして, cryosorption pumpを用いた振動系のない装置も報告されている。¹²⁶⁾

3.3. HBr レーザー

1978年にArnoldらは¹²⁸⁾ 純粋なHBr化学レーザーを開発した。先ず, NOとClO₂との反応で塩素原子を作り, ClとBr₂との反応でBr原子を生成し, 最後にBrとHIとの反応でHBr(ν)を生成する。小型装置で0.58Wを得ている。

1979年にMillerら¹²⁹⁾ はHBrレーザー用にH原子の連続生成法を開発した。これは, H₂/F₂のCold反応

によって生成されたH原子をBr₂と連続的に反応させ

の反応でHBr(ν)を生成するものであるが, この基本原理はパルスHBrレーザーで大館ら¹³⁰⁾が1974年に発表している。

3.4. よう素原子レーザー

よう素原子レーザーの連続発振は, CF₃I, C₃F₇Iなどを連続的に光解離¹³¹⁾してI(²P_{3/2})をを選択的に生成する方式と電子エネルギー移乗により連続的にI(²P_{3/2})に励起^{4,5,132,133)}する方式とが提案されている。

CF₃Iなどの連続的光解離方式¹³¹⁾は紫外域(～280nm)の連続動作光源の大出力のものが現在存在しないので, 大型装置ヘスケールアップの可能性が少ない。

電子エネルギー移乗方式よう素レーザーは最近発明されたもので,^{4,132)} 現在100W(1.315μm)の出力⁵⁾まで報告されている。本方式は

のエネルギー移乗でI(²P_{1/2})→I(²P_{3/2})のスピン軌道遷移の1.315μmのレーザー発振を得るので, DF-CO₂などのTCLのグループに属する。しかし, 振動緩和の速いDF(ν)から遅い振動緩和のCO₂にV-Vエネルギー移乗するDF-CO₂系よりもむしろ, 振動寿命の長いN₂(ν)からCO₂にV-Vエネルギー移乗するN₂-CO₂V-Vエネルギー移乗レーザーに似ている。

O₂(¹Δ_g)の自然放出寿命(¹Δ_g→³Σ_g⁻: λ=1270nm)は2700secである。

一重項状態のO₂分子(Singlet oxygen: ¹Δ_g, ¹Σ_g⁺)は物質の酸化反応に重要な役割をはたすので, 一重項状態の研究は化学反応研究の一分野を形成している。¹³⁴⁾ O₂分子の基底状態は³Σ_g⁻であり, 第一, 第二励起状態はそれぞれ¹Δ_g, ¹Σ_g⁺である。

O₂(¹Δ_g, ¹Σ_g⁺)の主な生成法には, 化学的, 電気的方法がある。化学反応では過酸化水素と過塩素酸ソーダで生成するのが一例であり, H₂O₂とNaOH溶液を混合し, Cl₂をバブルするとO₂(¹Δ_g, ¹Σ_g⁺)が選択的に生成できる。

O₂(¹Δ_g)の重要な過程¹³⁴⁾として次のものが

掲げられる。

$\text{O}_2(^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+)$ の失活反応は

と書ける。Table 2にそのいくつかの反応速度定数を示す。(15)の速度定数の方が5桁程度(14)よりも遅い主な理由は、(15)の反応は一重項のMに対してスピンの禁制であること、発熱エネルギーが約7.5 kcal mol⁻¹ 大きいことによる。¹³⁴⁾

Table 2. $\text{O}_2(^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+)$ の緩和速度定数¹³⁴⁾
(単位 cm³ mol⁻¹ sec⁻¹, 300K)

分子	$\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$		$(\text{O}_2(^1\Delta_g))$
	計算値	実験値	実験値
O_2	~10	9×10^4	1.4×10^3
N_2	9.12×10^5	1.1×10^6	$< 6.0 \times 10$
CO	2.5×10^6	2.6×10^6	
H_2O	—	5.3×10^8	9.0×10^8
HBr	3.4×10^8	2.3×10^8	
HCl	5.3×10^6	4.0×10^7	
Ar		1.9×10^6	$< 1.2 \times 10^2$

実際のような素レーザーでは $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ のガス流に I_2 ガスを注入混合するが、その場合の励起に関与した主要な反応は次の4反応であるとされている。⁴⁾

O_2/I の最初の逆転分布の確認は、1977年にPrittら¹³²⁾によってなされた。最初のレーザー発振は1978年にUS-AFWLのMcDermettら⁴⁾によって報告された。その後、彼らは100 Wの出力⁵⁾を得るのに成功した。さらにMcDonnell DouglasのRichardsonら¹³³⁾も1979年に10W級のレーザーを開発し、1981年には100 W級まで改良した。

O_2/I レーザーの特徴は純粋な化学レーザーであること、現在のところ出力のスケラビリティがあること、その波長1.315 μmが現在開発されている低損失光ファイバーの最低損失波長と一致するのでパワー伝送できれば応用がひろげることにあると思われる。

4. 化学レーザーの測定法¹³⁶⁾

通常的气体レーザーでは用いることのない測定法が化学レーザーには必要とされる。化学レーザーの励起過程を明らかにするには、励起化学反応の進行度、点火度を測定せねばならない。時間の関数として反応速度を測定するには、吸収分光 (actinometry),¹³⁷⁾ 生成物の時間積分値を測定するには、滴定法 (titration)¹³⁸⁾ などが用いられている。 H_2/F_2 レーザーの $\Sigma \text{HF}(v)$ 生成速度を F_2 の消失速度から求めるには、He-Cdレーザー光,¹³⁷⁾ D_2 放電光¹³⁹⁾などが吸収分光の光源に用いられている。他の測定法としては、TOF型質量分析法などが用いられる。連続動作の化学レーザーの流体力学的パラメータ測定には、GDLで用いられている測定法¹³⁶⁾が用いられる。パルスHFレーザーのスペクトル分布測定には高速スキャン分光器¹⁴⁰⁾が開発されている。

5. 応 用

化学レーザーの最近の応用例として次のよう

なものがある。

HF レーザーのスペクトル応用としては、炭化水素の多光子解離¹⁴¹⁾ CO_2 , N_2O , HCOOH , CS_2 , NH_3 を光励起して中赤外域レーザー光への波長変換¹⁴²⁾ などがある。光励起では励起レーザー光波長と吸収波長の一致が必要であるが、このスペクトルの一致の条件を緩和した励起方式が開発されている。HF 分子と振動エネルギー準位が近接している分子Mとの混合ガスを容器に封入しHFレーザー光で励起すると、振動励起したHF(v)からM分子に共鳴的にV-Vエネルギー移乗し、M分子間で逆転分布を形成しレーザー発振させる方式で、光励起共鳴エネルギー移乗レーザー (Optical Resonance Transfer Lasers: ORTL)¹⁴³⁾ と呼ばれる。このレーザーとして、HF/HCN, HF/DF, DF/ CO_2 , DF/HBr などがあり、連続発振¹⁴³⁾ ¹⁴⁴⁾ も達成されている。ORTLの特徴は量子変換効率が非常に高いことである。

HBrのスペクトル応用としては、理研の大山ら¹⁴⁵⁾の重水素有機化合物の多光子解離の基礎実験がある。彼らは $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COOD}$ 、および $\text{CF}_3\text{H}/\text{CF}_3\text{D}$ の混合ガスの多光子解離の実験を行なったが、水素同位体の選択解離は認められなかった。

6. おわりに

化学レーザー研究の最近数年の動向としては、新しい化学レーザー媒質の発見ではなく、従来から存在し潜在能力があると認識されている化学レーザーの着実な技術開発、特に連続発振レーザーでは純粋な化学レーザー化がより進んできている。

参 考 文 献

- 1) J. V. V. Kasper and G. L. Pimentel: *Applied Physics Letters* **5**, 231 (1964).
- 2) R. W. F. Gross and J. F. Bott(ed.), "Handbook of Chemical Lasers," (John Wiley and Sons, New York, 1976).
- 3) M. L. Stith, "Laser Handbook vol. 3," (North-Holland, Amsterdam, 1979).
- 4) W. E. McDermott, N. R. Pchelkin, D. J. Benard, and R. R. Bousek: *Appl. Phys. Letters* **32**, 469 (1978).
- 5) D. J. Benard, W. E. McDermott, N. R. Pchelkin and R. R. Bousek: *Appl. Phys. Letters* **34**, 40 (1979).
- 6) V. F. Zharov, et al., *JETP Letters* **16**, 154 (1972).
- 7) R. A. Gerber and E. L. Patterson: *J. Appl. Phys.* **47**, 3524 (1976).
- 8) D. B. Nichols, R. B. Hall and J. D. McClure: *J. Appl. Phys.* **47**, 4026 (1976).
- 9) M. Hass, J. A. Harrington, et al., *Appl. Phys. Letters* **28**, 610 (1976).
- 10) J. D. McClure, D. B. Nichols and K. H. Wroldstad, "Performance Evaluation and Reaction Kinetics of a Pulsed HF Laser" AD-767230 (AFWL-TR-73-7) (Aug. 1973).
- 11) H. L. Chen, R. L. Taylor, J. Wilson, P. Lewis and W. Fyfe, *J. Chem. Phys.* **61**, 306 (1974).
- 12) 豊田, 荒井, 小原, 糟谷: レーザー研究 **8**, 992 (1980).
- 13) 3rd International Symposium on Gas-Flow and Chemical Lasers, Sep. 8-12, 1980 Marseille, France (Proceedings appeared in Supplément au Journal de Physique FASC. **11**, C 9-1980).
- 14) M. S. Dzhdzhoev et al., *Sov. Phys. Usp.* **13**, 247 (1970).
- 15) K. L. Kompa, "Chemical Lasers," Springer-Verlag, Berlin (1973).
- 16) C. E. Wiswall et al., *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-9**, 181 (1973).
- 17) A. N. Chester, *Proc. IEEE* **61**, 414 (1973).
- 18) 土屋, 井上: 応用物理 **43**, 2 (1974).
- 19) 藤岡, 小原: レーザー研究 **1**, 149 (1974).
- 20) 藤岡, 小原: 応用物理 **45**, 920 (1976).
- 21) N. Cohen, T. A. Jacobs, G. Emanuel and R. L. Wilkins: *Int. J. Chem. Kinet.* **I**, 551 (1969), **II**, 339 (1970).
- 22) E. B. Turner, G. Emanuel and R. L. Wilkins, "The NEST Chemistry Computer Program" TR-0059 (6420-20) -1 (The Aerospace Corp., Los Angeles, CA, 1970).
- 23) J. R. Airey, *J. Chem. Phys.* **52**, 156 (1970).
- 24) G. Emanuel, D. Adams, and E. B. Turner, "RESALE-1: A Chemical Laser Computer Program" TR0172 (2776)-1 (The Aerospace Co., Los Angeles, CA, 1972).
- 25) R. L. Kerber, G. Emanuel and J. S. Whittier, *Appl. Opt.* **11**, 1112 (1972).
- 26) S. N. Suchard, R. L. Kerber, G. Emanuel and J. S. Whittier, *J. Chem. Phys.* **57**, 5085 (1972).
- 27) R. L. Kerber, N. Cohen and G. Emanuel, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-9**, 94 (1973).
- 28) G. Emanuel and N. Cohen: *J. Quant. Spectroscopic Rad. Transfer* **14**, 613 (1974).
- 29) J. L. Lyman: *Appl. Opt.* **12**, 2736 (1973).
- 30) R. Hofland, M. L. Lundquist, A. Ching and J.

- S. Whittier: J. Appl. Phys. **45**, 2207 (1974).
- 31) J. J. T. Hough and R. L. Kerber: Appl. Opt. **14**, 2960 (1975).
 - 32) J. R. Creighton, TR-UCRL51931 (Lawrence Livermore Laboratory, CA, 1975).
 - 33) J. Moreno, AIAA paper 75-36, 13th Aerospace Science Meeting, Pasadena, CA, Jan. 22-22, 1975).
 - 34) R. J. Hall, IEEE J. Quantum Electron. **QE-12**, 453 (1976).
 - 35) A. Ben-Shaul, K. L. Kompa and U. Schmailzl: J. Chem. Phys. **65**, 1711 (1976).
 - 36) L. H. Sentman: Appl. Opt. **15**, 744 (1976), J. Chem. Phys. **62**, 3523 (1975).
 - 37) J. G. Skifstad and C. M. Chao: Appl. Opt. **14**, 1713 (1975).
 - 38) R. L. Kerber and J. J. T. Hough: Appl. Opt. **17**, 2369 (1978).
 - 39) Z. B. Alfassi, M. Baer, IEEE J. Quant. Electron. **QE-15**, 240 (1979).
 - 40) G. Emanuel and J. S. Whittier: Appl. Opt. **11**, 2047 (1972).
 - 41) R. L. Kerber and J. S. Whittier: Appl. Opt. **15**, 2358 (1976).
 - 42) R. L. Kerber: Appl. Opt. **12**, 1157 (1973).
 - 43) V. I. Igoshin et al., Sov. J. Quant. Electron. **7**, 722 (1977).
 - 44) Y. Sato and T. Fujioka: Trans. IECE of Japan **E63**, 507 (1980).
 - 45) M. Udagawa, M. Obara and T. Fujioka: Trans. of IEE of Japan **101C**, 33 (1981).
 - 46) M. Udagawa, M. Obara and T. Fujioka: Trans. IECE of Japan **E64**, 181 (1981).
 - 47) H. Mirels, R. Hofland and J. S. Whittier: J. Appl. Phys. **50**, 6660 (1979).
 - 48) H. Fujimoto, M. Udagawa, M. Obara and T. Fujioka: Trans. of IECE **63C**, 415 (1980).
 - 49) H. Fujimoto, M. Obara, T. Fujioka: Trans. of IEE of Japan **100-C**, 259 (1980).
 - 50) M. Udagawa, M. Obara and T. Fujioka: Trans. of IEE of Japan **100**, 97 (1980).
 - 51) M. Iyoda, M. Udagawa, M. Obara and T. Fujioka: J. Appl. Phys. **50**, 5615 (1979).
 - 52) N. Cohen, TR-0076 (6603)-3 (The Aerospace Co., Los Angeles, CA, 1976).
 - 53) N. Cohen, TR-0074 (4530)-9 (The Aerospace Co., Los Angeles, CA, 1974).
 - 54) N. Cohen, TR-0075 (5530)-7 (The Aerospace Co., Los Angeles, CA, 1975).
 - 55) J. J. Hinchin and R. H. Habbs: J. Chem. Phys. **65**, 2732 (1976).
 - 56) M. Obara, N. Nishida, M. Morimoto and T. Fujioka: Optics Communication **26**, 240 (1978).
 - 57) 橋本, 小倉, 神成, 小原, 藤岡, 豊田, 難波: レーザー科学研究 (第2号) 93 (1980).
 - 58) 李, 高浜, 小原, 藤岡, 電気学会論文誌**100-C**, 298 (1980).
 - 59) A. S. Bashkin, A. F. Konoshenko, A. N. Oraevskii, V. N. Tomashov and N. N. Yuryshev: Sov. J. Quant. Electron. **8**, 922 (1978).
 - 60) J. A. Mangano, R. L. Limpacher, J. D. Daugherty, and F. Russell, Appl. Phys. Letters. **27**, 293 (1975).
 - 61) R. Aprahamian, J. H. S. Wang, J. A. Betts and R. W. Barth: Appl. Phys. Lett. **24**, 239 (1974).
 - 62) 渡辺, 佐藤, 小原, 藤岡: 電気学会論文誌**100-C**, 95 (1980).
 - 63) K. Watanabe, Y. Sato, M. Obara and T. Fujioka, Jap. J. Appl. Phys. **19**, 2175 (1980).
 - 64) K. Watanabe, M. Obara and T. Fujioka: J. Appl. Phys. **51**, 2355 (1980).
 - 65) K. Midorikawa, S. Sumida, Y. Sato, M. Obara and T. Fujioka, IEEE J. Quant. Electron. **QE-15**, 190 (1979).
 - 66) T. Arai, M. Obara and T. Fujioka: Appl. Phys. Lett. **36**, 235 (1980).
 - 67) 森本, 小原, 藤岡: 電気学会論文誌 **98-C**, 151 (1978).
 - 68) 鈴木, 石橋, 竹内, 小原, 藤岡: レーザー研究 **8**, 430 (1980).
 - 69) B. K. Deka and P. E. Dyer: IEEE J. Quant. Electron. **QE-14**, 661 (1978).
 - 70) Y. Sato and T. Fujioka: Trans. IECE of Jap Japan **E-63**, 503 (1980).
 - 71) H. Pummer, IPP IV/87 (Max-Planck-Institute für Plasmaphysik), 106 (1976).
 - 72) E. L. Patterson and R. A. Gerber: IEEE J. Quant. Electron. **QE-11**, 642 (1975).
 - 73) R. A. Gerber, E. L. Patterson, L. S. Blair and N. R. Greiner: Appl. Phys. Letters **25**, 281 (1974).
 - 74) A. S. Bashkin et al., Sov. J. Quant. Electron. **9**, 1270 (1979).
 - 75) F. K. Truby: Appl. Phys. Letters. **29**, 247 (1976).
 - 76) F. K. Truby, J. Appl. Phys. **49**, 3481 (1978).
 - 77) 小原, 藤岡 (未発表)
 - 78) G. L. Schott, SPIE **61**, 81 (1975).
 - 79) G. C. Tisone and J. M. Hoffman: J. Appl. Phys. **47**, 3530 (1976).
 - 80) E. L. Patterson, G. N. Hays, F. K. Truby and R. A. Gerber: J. Appl. Phys. **50**, 2643 (1979).
 - 81) J. M. Hoffman, E. L. Patterson and R. A. Gerber: J. Appl. Phys. **50**, 3861 (1979), SAND80-0261 (UC-34).
 - 82) R. Limpacher and J. Woodroffe, "77-61 Flameout in Repetively-Pulsed Chemical Laser," AIAA 15th Aerospace Sciences Meeting, Los Angeles, CA (1977).
 - 83) N. G. Basov, A. S. Bashkin: et al., Sov. J. Quant. Electron. **8**, 520 (1978).
 - 84) A. S. Bashkin: et al., Sov. J. Quant. Electron. **8**, 518 (1978).
 - 85) G. Wlodarczyk: IEEE J. Quant. Electron. **QE-14**, 768 (1978).
 - 86) A. F. Gibson, T. A. Hall and C. B. Hatch: IEEE

- J. Quantum Electron. **QE-13**, 801 (1977).
- 87) P. D. Shade and A. Serafetinides: IEEE J. Quantum Electron. **QE-14**, 321 (1978).
- 88) R. W. Getzinger, N. R. Greiner et al.: IEEE J. Quant. Electron. **QE-12**, 556 (1976), **QE-13**, 97 (1977).
- 89) P. Schilling and Decker: Infrared Phys. **16**, 103 (1976).
- 90) G. J. Simonis: Appl. Phys. Letters **29**, 42 (1976).
- 91) B. K. Deka and P. E. Dyer, IEEE J. Quant. Electron. **QE-15**, 404 (1979).
- 92) Yu. I. Kozlov et al., Sov. J. Quant. Electron. **8**, 1493 (1978).
- 93) Y. Ameer, T. Delaporte, J. Menard and F. Menard-Bourcin, J. A. pl. Phys. **50**, 6648 (1979).
- 94) 伊奥田, 島崎ら, 応用物理学会春季講演会 (1981年 3 月, 法政大学 東京)
- 95) A. B. Horwitz, Rev. Sci. Instrum. **50**, 811 (1979).
- 96) C. C. Badcock, W. C. Hwang, J. F. Kalsch and R. F. Kamada: Appl. Phys. Letters **32**, 363 (1978).
- 97) 長田, 豊田, 難波: レーザー科学研究 (Laser Science Progress Report of IPCR) **2**, 74 (1980).
- 98) H. Oodate and T. Fujioka: IEEE J. Quant. Electron. **QE-14**, 227 (1978).
- 99) H. Saito, T. Uchiyama and T. Fujioka: IEEE J. Quant. Electron. **QE-14**, 302 (1978).
- 100) W. Fuss and K. Hohla: IPP/67 (1974).
- 101) R. E. Palmer, T. D. Padrick and M. A. Palmer, Optical and Quantum Electronics **11**, 61 (1979).
- 102) E. S. Mukhtar, H. J. Baker and T. A. King: Optics Communication **24**, 167 (1978).
- 103) H. J. Baker and T. A. King: 3rd International Symposium on Gas-Flow and Chemical Lasers Sep. 1980 Marseille France. (Journal de Physique FASC. **11**, C 9—1980, C 9—359)
- 104) H. J. Baker and T. A. King: J. Phys. D: Appl. Phys. **9**, 2433 (1976).
- 105) D. W. Fradin, P. P. Chenausky and R. J. Freiberg: IEEE J. Quantum Electronics **QE-11**, 635 (1975).
- 106) K. O. Tan, D. E. Rothe, J. A. Nilson and D. J. James: "A 10W Repetitively Pulsed, Closed Cycle HF/DF Laser" (1977).
- 107) M. Gastaud and P. Bousselet: IEEE J. Quant. Electron. **QE-16**, 246 (1980).
- 108) L. Bertrand, J. M. Gagne, B. Mongeau, B. La Lapointe, Y. Conturie and M. Moisan: J. Appl. Phys **48**, 224 (1977).
- 109) D. J. Spencer, J. A. Beggs and H. Mirels: J. Appl. Phys. **48**, 1206 (1977).
- 110) L. Bertrand, J. M. Gagne, R. G. Bosisio and M. Moisan: IEEE J. Quantum Electron. **QE-14**, 8 (1978).
- 111) J. Munch, M. A. Kolpin and J. Levine: IEEE J. Quant. Electron. **QE-14**, 17 (1978).
- 112) K. T. Yano and H. M. Bobitch: IEEE J. Quantum Electron. **QE-14**, 12 (1978).
- 113) A. C. Stanton and F. Bien: J. Appl. Phys. **51**, 3536 (1980).
- 114) J. J. Hinchon and C. M. Banas: Appl. Phys. L Letters **17**, 386 (1970).
- 115) J. J. Hinchon: J. Appl. Phys. **45**, 1818 (1974).
- 116) J. A. Glaze and G. J. Linford: Rev. Sci. Instrum. **44**, 600 (1973).
- 117) L. E. Wilson, 3rd International Symposium on Gas-Flow and Chemical Lasers, Sep. 1980, Marseille France (Journal de Physique C9-1980, C 9—1)
- 118) G. D. Hager, L. M. Wood, et al., IEEE J. Quant. Electron. **QE-15**, 595 (1979).
- 119) J. A. Brauer, S. W. Zelazng, G. D. Hager and W. C. Solomon: ibid. 602 (1979).
- 120) D. J. Spencer, D. A. Durran and H. Mirels: Appl. Phys. Letters **43**, 1151 (1972)
- 121) R. A. Ackerman, "Advanced Reactants Laser Performance Study" AD-A018627 (1975).
- 122) J. D. Cordill, L. S. Forman, S. D. Clapp, "Lasings Tests with Advanced Reactants" AD-A-0305 42 (1977).
- 123) C. Verdier, B. Leporcq, 3rd International Symposium on Gas-Flow and Chemical Laser Marseille, France, Sep. 1980, C 9—31.
- 124) S. J. Arnold, K. D. Foster, D. R. Snelling and R. D. Suart, IEEE J. Quant. Electron. **QE-14**, 293 (1978).
- 125) R. A. Meinzer, R. J. Hall and G. M. Dobbs: "Comparison of Interhalogen Based CW HCl and DCl Chain-Reaction Lasers" UTRC 78—95 (1978).
- 126) K. R. Newton and R. B. Bernstein, Appl. Phys. Letters. **33**, 47 (1978).
- 127) S. J. Arnold et al., Appl. Phys. Letters **30**, 637 (1977).
- 128) S. J. Arnold and K. D. Foster: Appl. Phys. Letters **33**, 716 (1978).
- 129) D. J. Miller, W. L. Shackelford and G. Emanuel: Appl. Phys. Letters **35**, 506 (1979).
- 130) H. Oodate, M. Obara and T. Fujioka: Appl. Phys. Letters **24**, 272 (1974).
- 131) K. J. Witte, P. Burkhard and H. R. Lüthi: Optics Communication **28**, 202 (1979).
- 132) A. T. Pritt, Jr., R. D. Coombe et al., Appl. Phys. Letters **31**, 745 (1977).
- 133) R. J. Richardson and C. E. Wiswall, Appl. Phys. Letters **35**, 138 (1979).
- 134) B. Rånby and J. F. Rabek (ed.) "Singlet Oxygen" (John Wiley & Sons, New York 1978).
- 135) K. L. Kompa, H. Walther (ed.) "High-Power Lasers and Applications" P125, P143 (Springer, Berlin 1979).
- 136) R. W. Jones, "Review of Chemical Laser Diagnostics" AD-A015505 (March, 1975)
- 137) S. N. Suchard and D. G. Sutton: IEEE J. Quant.

- Electron, **QE-10**, 490 (1974).
- 138) C. J. Ultee, and P. A. Bonczyk: Chem. Phys. Letters **46**, 576 (1977).
- 139) K. Watanabe et al. (unpublished).
- 140) N. R. Greiner, G. P. Arnold and R. G. Wenzel, J. Appl. Phys. **44**, 3202 (1973).
- 141) I. P. Herman and J. B. Marling: J. Chem. Phys. **72**, 516 (1980).
- 142) A. H. Bushnell, C. R. Jones, M. I. Buchwald and M. Gunderson: IEEE J. Quant. Electron. **QE-15**, 208 (1979).
- 143) J. Finzi, J. H. S. Wang, et al., IEEE J. Quant. Electron. **QE-16**, 912 (1980).
- 144) J. H. S. Wang, et al, Appl. Phys. Letters. **36**, 24 (1980).
- 145) 大山, 長田, 豊田, 難波, 中根: レーザー科学研究 **2**, 58 (1980).