

レーザーによる同位体分離

山中千代衛・井沢靖和

1. まえがき

レーザー技術の進歩とともに単色性の非常にすぐれた可変波長光が、近紫外、可視、赤外の広い波長領域をカバーしうるようになり、分光学、選択的光化学反応等への幅広い応用が考えられるが、最近特に注目をあびているものにレーザーを利用した同位体分離¹⁾²⁾がある。これは同位体間の吸収スペクトルの違いを利用して、レーザー光の波長を一方の同位体の吸収スペクトルに精密に同調して選択励起し、それが元の状態に戻らないうちに第2の操作、たとえば光電離、光解離するとか化学反応により安定な化合物を作るとかして、励起された同位体のみを取り出すものである。従来の質量の違いを利用する拡散法や遠心分離法と比較したレーザー法の特徴は、

- (i) 濃縮比が大きくとれる。
- (ii) エネルギー効率が低い。
- (iii) したがって経済的である。

レーザーによる同位体分離の最終目的はウラン濃縮にあるが、各国において U^{235} 、 B^{10} 、 Ca^{40} その他いくつかの同位体について基礎実験が報告³⁾⁷⁾されている。レーザーによる同位体分離が可能であるためには、

- (i) 吸収スペクトルに充分分解できるアイソトープシフトがあること。
- (ii) 一方のアイソトープのみを選択できる単色性のよい可変波長のレーザー。
- (iii) 励起された原子（あるいは分子）のみに作用し、非励起のものとは作用しない、第2の化学的、物理的操作。
- (iv) 励起原子から非励起原子へのエネルギー移動のような選択性の損失を引き起こす過程がないこと、あるいはあっても(ii)

の過程に比べてゆっくりしていること、等の条件を満足しなければならない。

(i)の条件は一般に気体の状態で満足される。(ii)は色素レーザー、光パラメトリック発振器、半導体レーザー等により $0.4\mu\text{m}$ ～数 $10\mu\text{m}$ の波長領域で実現されてきた。(iii)の過程は後述のように光電離、光解離、光化学反応、その他いくつかの方式が提案されている。(iv)の条件を満足するのはかなり困難であるが、動作圧力を低くしたり、原子あるいは分子ビームを用いたり、バツファガスを導入して、共鳴的なエネルギー移動の割合を減少させるか、第2の強力なレーザー光により光電離あるいは光解離の速度を上げることが必要である。

ここではレーザーによる同位体分離の基本的な方法について述べ、筆者らの行ったアンモニア中の ^{14}N と ^{15}N の分離の実験結果について報告する。

2. 分離の方法

同位体分離を完成するためにはレーザー光により選択励起された特定の同位体あるいはそれを含む分子だけを何らかの非可逆過程を経て取り出すことが必要で、次のような方法がある。

2.1 2段階光電離

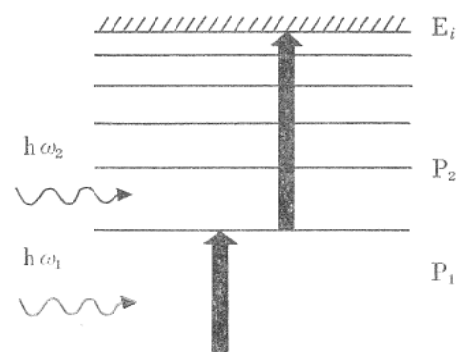
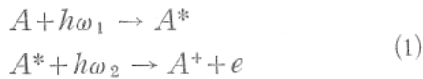


図1. 2段階光電離

図1に示すように角周波数 ω_1 のレーザー光により一方の同位体のみを基底状態から励起状態に上げ、つづいて別の光 ω_2 により、励起された原子(あるいは分子)のみを電離する。すなわち



により発生したイオンを例えば電界により集める。このとき原子、分子の電離エネルギーを E_i として

$$\begin{aligned} h\omega_1 + h\omega_2 &> E_i \\ h\omega_2 &> E_i \end{aligned} \quad (2)$$

でなければならない⁹⁾。この過程における励起および電離の断面積を σ_1, σ_2 とすると、励起された原子を有効に電離するためには2つの光のパワー P_1, P_2 の比は

$$P_2/P_1 > \sigma_1/\sigma_2 \quad (3)$$

でなければならない。原子の場合一般に $\sigma_1 = 10^{-9} \sim 10^{-11} \text{cm}^2$, $\sigma_2 = 10^{-18} \sim 10^{-19} \text{cm}^2$ であるから

$$P_2/P_1 > 10^7 \sim 10^9 \quad (4)$$

が要求される。

S. A. Tuccio ら⁹⁾ は図2に示す装置で ^{235}U の分離の実験を行った。真空中で金属ウランを 2100°C に加熱してウランの原子ビームを作る(圧力 ~ 0.01 Torr)。これに 5915.4\AA の色素レーザー光を入射し、ウラン原子を励起する。同時に起高圧水銀灯の光により電離し、発生した U^+ を電界により偏向させて4電極マスフィルターで分析した。励起状態の吸収幅は 1GHz 、同位体シフトは 8GHz 程度である。色素レーザー光は連続出力 40mW 、スペクトル幅 ~ 50

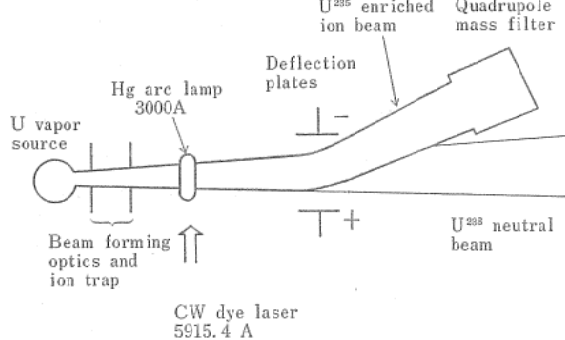


図2. ウラニウム濃縮の実験装置図

MHz で、微細調節により ^{235}U あるいは ^{238}U の一方のみを任意に励起できる。水銀ランプからの光は直接の電離を防ぐためフィルターにより 2100\AA 以下をカットした。強度は 8W/cm^2 程度であった。図3はマスフィルターのトレースである。試料には天然ウランを用いており、a) は ^{238}U に色素レーザー光を同調させた場合、b) は ^{235}U に同調させた場合のものである。ビームの原子密度はレーザー光照射位置で $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ のためエネルギー移動による選択性の損失は無視でき、充分高い分離比が得られている。水銀ランプの光が非常に弱いため、収量は小さく U^+ の数にして毎秒 10^6 個程度にすぎない。彼等はさらにレーザーパワーを増強し、出力 2.5W の Xe レーザーで選択励起し、最大出力 1W の Kr レーザーで電離することにより2時間で 4mg のウラン濃縮に成功したことを本年5月にワシントンで開かれた CLEA で報告し、センセーションを巻き起こした。

U. Brinkmann ら¹⁰⁾ は Ca の原子ビームを用いて、 6162\AA の色素レーザー光(出力 3mW)により準安状態 $4s4p3P$ から $4s5s^3S_1$ 状態へ選択励起し、 Ar レーザー(4880\AA , 出力 2W)で電離することにより ^{40}Ca と ^{44}Ca の分離に

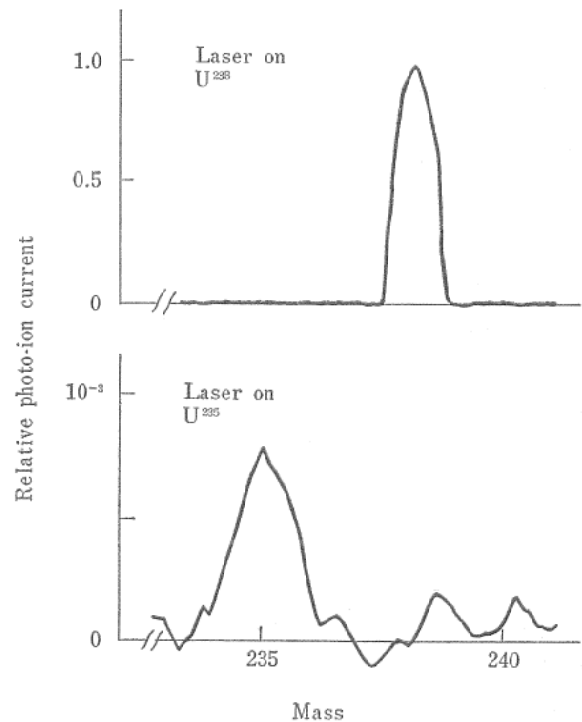


図3. マスフィルタートレース

成功した。この場合 Ar レーザー光の出力を増大させると取量は直線的に増大するが、色素レーザー光の出力を 1 mW 以上にふやしてもイオン電流は飽和の傾向を示した。

2.2 2段階光解離

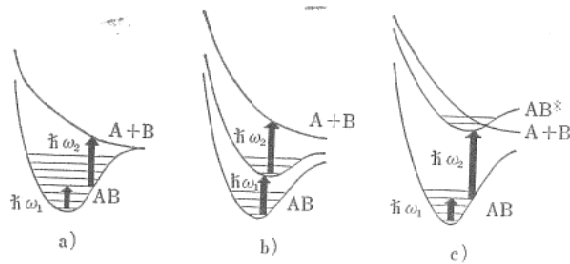
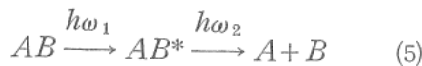


図4. 2段階光解離

- a) 振動レベルの励起
- b) 電子レベルの励起
- c) 前期解離による光解離

2段階光解離の様子を図4に示す。a)は選択励起に振動レベルを用いるもの、b)は電子レベルを用いるもの、c)は前期解離を利用するものである。いずれの場合にも



により分離を完成する。振動レベルを利用する場合には熱的な選択性の損失をさけるため $h\omega_1 \gg kT$ となるように、なるべく高いレベルに励起するのが望ましい。一般に光解離を導く吸収は連続スペクトルで、長波長側の立ち上りは非常にゆっくりしている。この長波長側のウイング幅を $\Delta\omega_{cw}$ とすると

$$h\omega_1 > h\Delta\omega_{cw} \quad (6)$$

でなければならない⁹⁾。

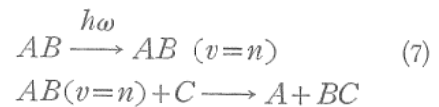
Rockwood⁴⁾らは CO_2 レーザー光の $P(20)$ 発振線を用いて $^{10}BCl_3$ を選択的に振動励起し、Xe フラッシュランプからの $2130\sim 2150\text{\AA}$ の光により O_2 の下で解離する。 ^{11}B と ^{10}B の分離の実験を行ない、 $^{10}B/^{11}B$ で約14%の濃縮を得た。動作圧力を増大(1 Torr→10 Torr)させると、共鳴的なエネルギー移動のため分離比は減少した。

前期解離の場合には、第1レーザー光によって直接電子状態に励起して分離する実験も行われている。Yeungらはルビーレーザーの第2高調波 3472\AA を H_2CO と D_2CO の等量混合

ガスに入射して D_2CO のみを励起し、前期解離により D_2 を H_2 の6倍の濃度に濃縮した²⁾。

2.3 選択的光化学反応

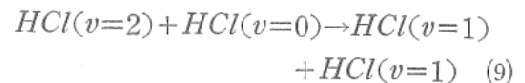
分子を振動状態に励起することにより化学反応の速度が大幅に増大することを利用するもので、いわゆる“vibrational photochemistry”による方法である。この場合は赤外レーザーによる励起だけでよい。すなわち



の過程である。C. B. Mooreらによると、 HCl と Br の混合気体中で HCl を $v=2$ の振動状態に励起すれば



の反応速度は $v=0$ の非励起分子に比べて 10^{12} 倍になる。この速度はまた、



の反応速度よりも速いので、 Cl の同位体分離が可能である²⁾。

この他、共鳴散乱光の圧力によりビームを偏向させる分離法が Ba の原子ビームについて報告されている⁷⁾。

次に筆者が行った ^{14}N と ^{15}N の分離の実験について述べる。

3. 2段階励起による ^{14}N と ^{15}N の分離⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

図4(c)の前期解離を利用した NH_3 分子中の窒素の同位体 ^{14}N と ^{15}N の分離は次の過程により行方。図5は NH_3 分子のエネルギー準位である。 $h\omega_1$ の赤外光により基底振動状態 ($v'=0$) から $v'=1$ に振動励起する。 $^{15}NH_3$ あるいは $^{14}NH_3$ の一方のみを選択励起するため、 $h\omega_1$ の光のスペクトル幅は同位体シフトより十分小さくする。選択性は衝突による共鳴的なエネルギー移動や熱緩和により失われるから、第2の光 $h\omega_2$ を入射して振動励起された分子のみを電子状態 \tilde{A} に励起する。このレベルは解離状態のレベルと重なりあっており、前期解離により \tilde{A} にある分子の15%は解離し、次の化学反応により⁸⁾ N_2 と H_2 を生成する。

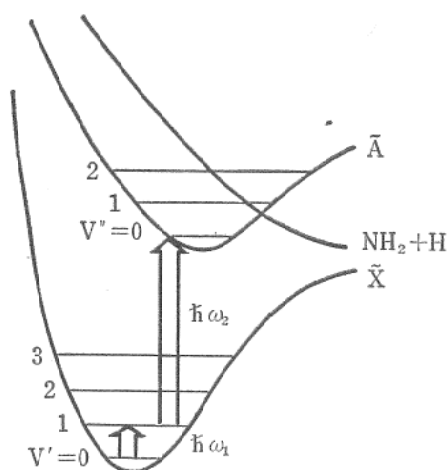
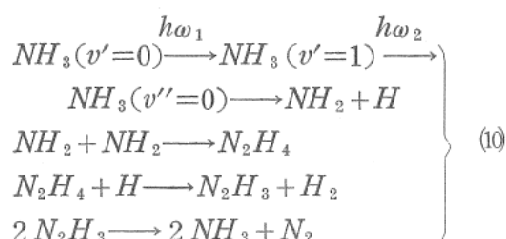


図5. NH₃分子のエネルギー準位



まず赤外（振動状態）および紫外（電子状態）での NH₃ 分子の吸収スペクトル測定し、次の過程を見いだした。¹⁴NH₃ の ν₂ 振動モードの Q (5, 3) 遷移は 932 cm⁻¹ にピークがあり、これは CO₂ レーザーの 10.6 μm バンドの P(32) 発振線にはほぼ一致している。吸収係数は 10~100 Torr の圧力領域で 10⁻²cm⁻¹・torr⁻¹ であった。いっぽう ¹⁵NH₃ では 927 cm⁻¹ に吸収のピークがあって P(38) 線に一致している。CO₂ レーザー光の発振線幅は 10⁻²cm⁻¹ 程

度であるから同位体シフト 5 cm⁻¹ にくらべるとずっと小さく、選択励起が可能である。

紫外域では 40Å 間隔で数本の吸収ピークが観測された。長波長端は 2,165Å であった。吸収係数は 2~6 × 10⁻²cm⁻¹・torr⁻¹ である。この各ピークは基底振動状態 (v'=0) から励起電子状態 A-bar の各振動状態 (v'=0, 1, 2, …) への吸収に対応している。これより振動状態 v'=1 励起された NH₃ 分子のみを電子状態へ励起するには 2205Å の紫外光が適しており、2165Å 以下の波長の紫外光は遮断する。

実験装置のブロック図を図6に示す。NH₃ 分子の振動状態への選択励起にはヘリカル型 TEA CO₂ レーザーを用いた。平面回折格子の傾きを変えて発振線を任意に選択した。回折格子の零次の反射光をレーザー出力としてとり出し、平面鏡、凹面鏡を通して試料セル内に集光した。出力エネルギーは 5 mJ, パルス半値幅 500 ns, 最大繰り返し 10 pps である。紫外光として CO₂ レーザーに同期した空気放電光を逆方向から照射し、石英レンズで試料セル内の CO₂ レーザー光と同じ位置に集光した。空気放電光により基底状態から励起電子状態へ直接 NH₃ 分子が励起されるのを防ぐため、1気圧の NH₃ を封入したフィルターセルを通して、不要な紫外光を遮断した。試料セルは厚さ 10 mm で、両端に KCl をはりつけた。励起部分の体積は 7.0 × 10⁻²cm³ である。

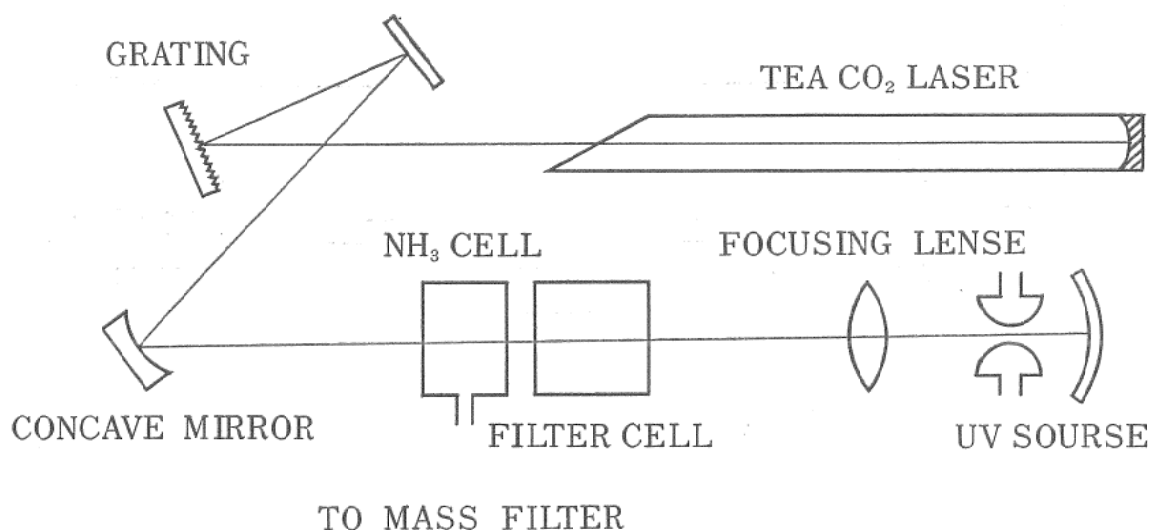


図6. 筆者が行なった窒素同位体分離の実験装置概略図

CO₂ レーザー光 および 紫外光を照射した後の試料ガスの成分変化は4重極マスフィルター(島津マスベック 070)で測定した. 実験には純度99.5%の市販のNH₃ガスと, 95%の¹⁵N含んだ¹⁵NH₃ガス(Merck Sharp & Dohme

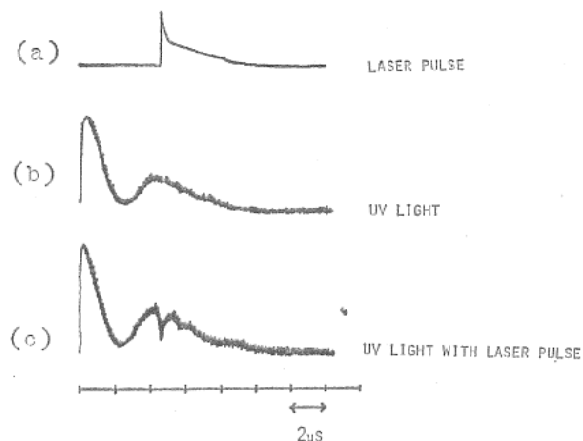


図7. CO₂レーザー光(a)および紫外光波形(b)と透過紫外光波形(c)の対比

社製)を使用した.

レーザー光および紫外光のパルス波形を図7 a), b), c)に示す. 同図(e)は¹⁴NH₃100 Torrを封入したセルに, CO₂ レーザー光 P(32)線と2,205Åの紫外光を同時に照射したとき観測された透過紫外波形である. CO₂レーザー光に同期して紫外光に吸収が見られる. これは励起されていないNH₃分子には新しい吸収で, CO₂レーザー光により振動励起されたNH₃分子のv' = 1 → v' = 0への遷移に対応しており, 2段階で¹⁴NH₃が電子状態へ励起されたことを意味している. 図8は5000回の繰り返し照射を行った後に測定したマスフィルタートレースである. 紫外光のパワーは100W/cm², セル内のガス圧力はすべて100 Torrで行った.

同図(a)は¹⁴NH₃に2205Åの紫外光のみを照射した場合で, 照射前の波形との変化は見ら

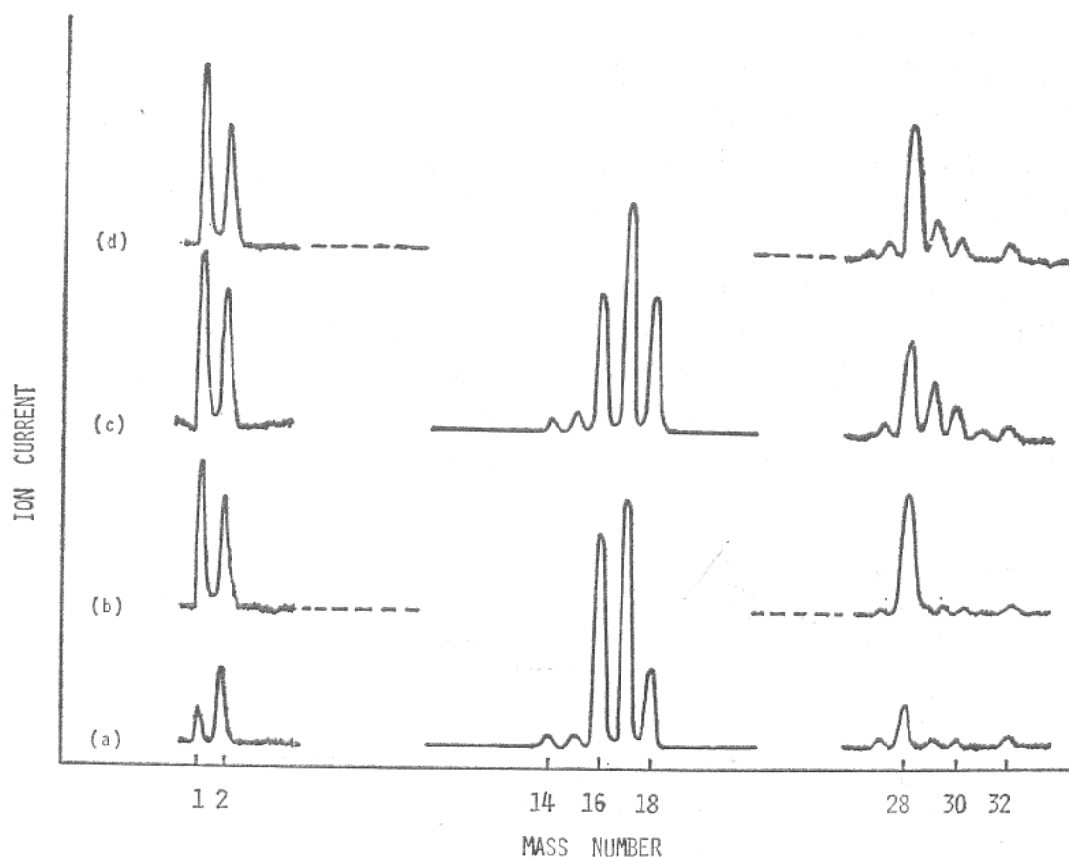


図8. マスフィルタートレース

- (a) ¹⁴NH₃に紫外光(2,205Å)のみ照射
- (b) ¹⁴NH₃にCO₂レーザー光P(32)線と紫外光を照射
- (c) ¹⁴NH₃:¹⁵NH₃=1:1にNH₃フィルターを通さない紫外光のみを照射(非選択励起)
- (d) ¹⁴NH₃:¹⁵NH₃=1:1にCO₂レーザー光P(32)線をNH₃フィルターを通した紫外光を照射(選択励起)

れず、解離は引き起こされていない。トレースの両側は中央にくらべて感度10倍にあげてある。(b)は $^{14}\text{NH}_3$ に紫外光と CO_2 レーザー光とを同時に照射した場合で、質量数1, 2, 28の位置にイオン電流の増加が認められる。すなわち $^{14}\text{NH}_3$ が解離し、 H_1 , H_2 および $^{14}\text{N}_2$ が生成されたことを示している。解離した NH_3 分子の割合は1%程度であった。(c)は等量の $^{14}\text{NH}_3$ と $^{15}\text{NH}_3$ を封入し、 NH_3 フィルターを通さない紫外光のみを照射(非選択性の励起)した場合、(d)は同じ試料に CO_2 レーザー光P(32)線と NH_3 フィルターを通した紫外光を同時照射(選択励起)した場合である。質量数1, 2, 28, 29, 30の位置にイオン電流の増大が見られる。 $^{14}\text{NH}_3$ のみを CO_2 レーザー光により選択励起した場合でも $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ あるいは $^{15}\text{N}_2$ が生成されるのは、振動励起された $^{14}\text{NH}_3$ と非励起の $^{15}\text{NH}_3$ とが衝突によりエネルギー移動を引き起こすためである。なお(b), (d)のトレースで中央部はそれぞれ(a), (b)とほとんど同じであるので省略してある。

イオン電流の増大部を I で表わすと、濃縮比 S は

$$S = \frac{2I_{28} + I_{29}}{I_{29} + 2I_{30}} \quad (11)$$

と書ける。添字は質量数を表わす。(10)式の化学反応により N_2 が生成されるとすると

$$\frac{I_{29}}{I_{30}} = 4 \frac{I_{28}}{I_{29}} \quad (12)$$

であるから

$$S = 2 \frac{I_{28}}{I_{29}} \quad (13)$$

となる。図8(c)の場合には $S=1$ であり、(d)の場合には $S=3.5$ が得られた。すなわち選択励起により等量の $^{14}\text{NH}_3$ と $^{15}\text{NH}_3$ から78%の ^{14}N と22%の ^{15}N が生成されたことになる。P(38)の発振線を用いると ^{15}N が濃縮可能であることも確認した。

濃縮比の圧力依存性を図9に示す。動作圧力が低いほどエネルギー移動を引き起こす緩和衝突確率が減少し、高い濃縮比が得られる。

試料圧力を変えて解離された分子数を測定し、レート方程式¹³⁾による計算値との比較を行

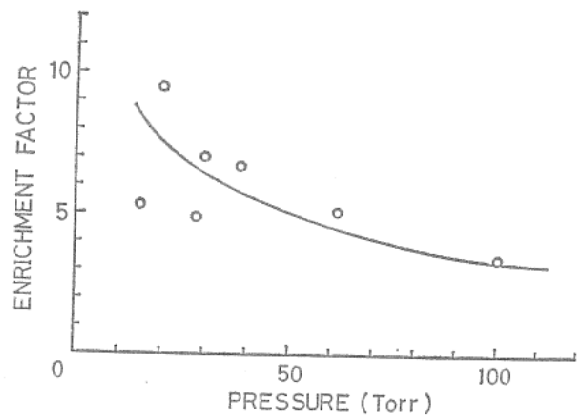


図9. 濃縮比の圧力依存性

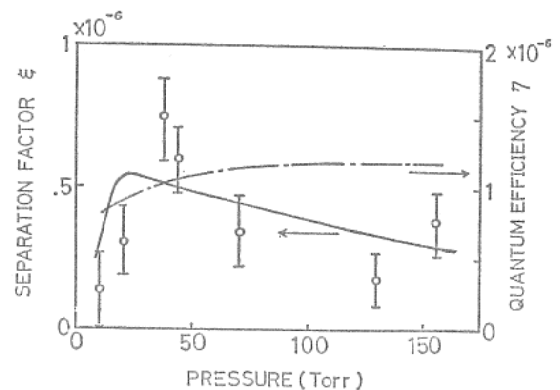


図10. 収率と量子効率の圧力依存性

○印: 収率の実測値
—印: 収率 — —: 量子効率の計算値

った。図10に示したように基底状態、 CO_2 レーザー光励起による振動状態、紫外光による励起電子状態、および解離状態の4つのレベルを考えたレート方程式は

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial t} &= (N_2 - N_1)W_1 \\ \frac{\partial N_2}{\partial t} &= -\frac{N_2}{\tau_2} - (N_2 - N_1)W_1 - N_2W_2 \\ \frac{\partial N_3}{\partial t} &= W_2N_2 - \frac{N_3}{\tau_3} \\ \frac{\partial N_4}{\partial t} &= \frac{N_3}{\tau_k} \end{aligned} \right\} (14)$$

ここに N_1, N_2, N_3, N_4 はそれぞれ基底状態、振動状態、励起電子状態、解離状態の分子数、 τ_2, τ_3 はレベル2, 3の緩和時間、 τ_k は τ_3 のうち解離へ導く緩和時間である。 W_1, W_2 は CO_2 レーザーおよび紫外光による励起速度であり、光強度 I , 角周波数 ω , 吸収断面積 σ を用いて

$$W_i = I_i \sigma_i / h \omega_i \quad (i=1, 2)$$

と書ける. $t=0$ で $N_1=N_0$, $N_2=N_3=N_4=0$ 初期条件より,

$$\left. \begin{aligned} N_1(t) &= \frac{N_0}{P_1 - P_2} \left[(W_1 - P_2) e^{-P_2 t} \right. \\ &\quad \left. + (P_1 - W_2) e^{-P_1 t} \right] \\ N_2(t) &= \frac{N_0 W_1}{P_1 - P_2} \left[e^{-P_2 t} - e^{-P_1 t} \right] \\ N_3(t) &= \frac{N_0 W_1 W_2 \tau_3}{P_1 - P_2} \left[\frac{e^{-P_2 t} - e^{-t/\tau_3}}{1 - P_2 \tau_3} \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^{-P_1 t} - e^{-t/\tau_3}}{1 - P_1 \tau_3} \right] \\ N_4 &= \frac{N_0 W_1 W_2 \tau_3}{(P_1 - P_2) \tau_k} \\ &\quad \left[\frac{P_2 \tau_3 e^{-t/\tau_3} - e^{-P_2 t}}{(1 - P_2 \tau_3) P_2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{P_2 \tau_3 e^{-t/\tau_3} - e^{-P_1 t}}{(1 - P_1 \tau_3) P_1} + \frac{P_1 - P_2}{P_1 P_2} \right] \\ P_{1,2} &= W_1 + \frac{1}{2} \left(W_2 + \frac{1}{\tau_2} \right) \\ &\quad \pm \sqrt{W_1^2 + \frac{1}{4} \left(W_2 + \frac{1}{\tau_2} \right)^2} \end{aligned} \right\} (15)$$

となる. レーザー光および紫外光のパルス幅を T_p としたとき, パルス毎に解離される NH_3 分子数は $N_4(T_p) + 0.15N_3(T_p)$ となる. (10)式より4個の NH_3 が解離して1個の N_2 が得られるのであるから, 収率 ζ および量子効率 η は

$$\left. \begin{aligned} \zeta(T_p) &= \frac{[N_4(T_p) + 0.15N_3(T_p)]}{4N_0} \\ \eta(T_p) &= \frac{\text{生成された } N_2 \text{ 分子数}}{\text{吸収された光子数}} \\ &= \frac{W_1 [N_4(T_p) + 0.15N_3(T_p)]}{4P_1 P_2 (P_1 - P_2) N_0} \\ &\quad \left[\frac{P_2 (P_2 + W_2) (e^{-P_2 T_p} - 1)}{P_1 (P_1 + W_1) (e^{-P_1 T_p} - 1)} \right] \end{aligned} \right\} (16)$$

上の実験に対しては, $h\nu_1 = 1.85 \times 10^{-20} J$, $h\nu_2 = 9.0 \times 10^{-19} J$, $I_1 = 6.4 \times 10^4 W/cm^2$, $I_2 = 10^2 W/cm^2$, $T_p = 500 \text{ nsec}$ である. CO_2 レーザー光 $P(32)$ 線に対する NH_3 の吸収係数¹⁴⁾ および振動状態の $V-T$ 緩和に対する測定値¹⁵⁾ を用い, $\sigma_2 = 10^{-18} cm^2$, $\tau_3 = 10^{-7} \text{ sec}$, $\tau_k = 7 \times 10^{-7} \text{ sec}$ として計算した収率 および 量子効率の圧力依存性を図10に示す. 図中○印は収率

の実測値, 実線および破線は収率および量子効率の計算値である. 収量が小さいため実測値のばらつきはかなり大きい, 計算値とほぼ同じ傾向を示している. 圧力 30 Torr 付近で収量が最大となるのは $P(32)$ 線に対する $^{14}NH_3$ の吸収断面積がピークをもつためであり, 収率を大きくするにはこの程度の圧力で動作させるのが適当である. この実験で収率および量子効率が小さい原因は紫外光強度が弱いためである. 計算によれば紫外光強度を4桁増強すれば収率は1パルスあたり2%となる.

4. む す び

レーザーによるアイソトープ分離の概略と筆者らの行った ^{14}N と ^{15}N の分離実験について述べた. 簡単なレート方程式による収率を計算し, 圧力依存性が実測値とほぼ一致することを示した. 現状では紫外光の弱いことが隘路となって収率は低い, $10^6 W/cm^2$ の紫外光源を用いると2%程度が得られる.

レーザー光による同位体分離は従来の方法とは異なり, 適当な共鳴過程さえ見出せばレーザー分子光の数分の1の同位体を取り出せるので大変経済的である.

レーザーによる同位体分離の究極の目標は U^{238} と U^{235} の分離にある. レーザーによるウラン濃縮法が実用化されると, 現存の遠心分離法や拡散法に比べてはかり知れない利益をもたらすであろうといわれている. 現状は原理的可能性が実施され, 本格的研究がはじまる条件がそろった段階にある.

工業的実用化のために解決すべき問題も多いが, とくに紫外域での大出力可変波長レーザーの開発が必要である.

参 考 文 献

- 1) V. S. Letokhov: Science **180** (1973) 541.
- 2) C. Bradley Moore: Accounts Chem. Res. **6** (1973) 323.
- 3) S. A. Tuccio, et al.: IEEE J. Quant. Elect. **QE-10** (1974) 790.
- 4) Rockwood and S. W. Radideau: ibid. (1974) 789.
- 5) U. Brinkmann et al.: ibid. (1974) 788.

- 6) S. R. Leone et al. : *ibid.* (1974) 788.
- 7) A. F. Bernhardt et al. : *Appl. Phys. Letters* **25** (1974) 617.
- 8) R. V. Ambartzumian et al. : *Sov. Phys. JETP Letters* **17** (1974) 63.
- 9) R. V. Ambartzumian and V. S. Letokhov : *Appl. Opt.* **11** (1972) 354.
- 10) 井沢 他 : 日本物理学会29回年会14P-K-5 (1974)
- 11) 井沢, 野口, 山中 : *レーザー研究* **2** (1975) 359.
- 12) 井沢, 野口, 山中 : *日本原子力学会誌* **17** (1975) 166.
- 13) Y. S. Liu : *App. Opt.* **13** (1974) 2505.
- 14) R. V. Ambartzumian et al. : *Chem. Phys. Letters* **16** (1972) 252.
- 15) V. S. Letokhov et al. : *Opt. Spectrosc.* **37** (1974) 29.