

JAERI-M

6841

H F レ ー ザ ー

1977年1月

鈴木和弥・岩崎又衛

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所がJAERI-Mレポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

HFレーザー

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

鈴木 和弥 ・ 岩崎 又衛

(1976年11月29日受理)

化学レーザーの一種であるHFレーザーは1964年 はじめて発振に成功して以来、活発な研究開発が続けられてきている。励起状態のHF* を作る反応は数十種に及んでおり、それらの反応機構、および発振特性の概略を分類解説する。また、HFレーザーの応用開発の一端としてHF-CO₂ エネルギー移動型レーザー、同位体分離との関連についても言及する。

HF Laser

Kazuya SUZUKI and Matae IWASAKI

Division of Chemistry, Tokai, JAERI

(Received November 29, 1976)

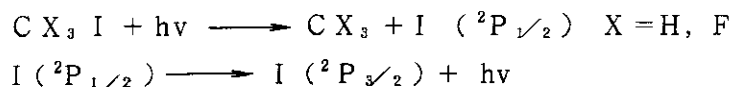
A review is made of the research and development of HF chemical laser and its related work. Many gaseous compounds are used as laser media successfully; reaction kinetics and technological problems are described. The hybrid chemical laser of HF-CO₂ system and the topics related to the isotope separation are also included.

目 次

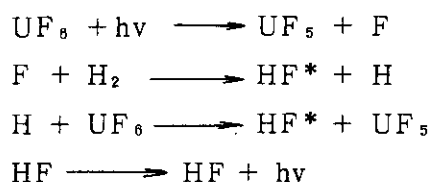
1. まえがき	1
2. HFレーザーの基礎	4
2.1 HFレーザーの特徴	4
2.2 F原子およびH原子の供給源	5
2.3 HFレーザーに関する化学反応の速度, 機構	6
2.4 反応エネルギーの振動, 回転, 並進エネルギーへの転化	8
2.5 HFおよびDF分子の振動, 回転の緩和	9
3. HFレーザー各論	16
3.1 SF ₆ およびフルオロカーボン系レーザー	16
3.2 F ₂ 系レーザー	19
3.3 MoF ₆ , WF ₆ およびUF ₆ 系レーザー	23
3.4 NF ₃ , N ₂ F ₄ 系レーザー	24
3.5 フッ化ハロゲン系レーザー	26
3.6 その他のHFレーザー	26
4. 応用開発	40
4.1 HF(DF)-CO ₂ エネルギー移動型レーザー	40
4.2 同位体分離への利用	41
5. あとがき	48
Appendix	49

1. まえがき

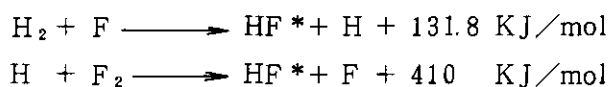
1964年 Kasper と Pimentel は CH_3I あるいは CF_3I の閃光分解によりヨウ素原子の励起状態の反転分布ができ、レーザー発振 ($1.30\ \mu\text{m}$, $7700\ \text{cm}^{-1}$) することを見出した。¹⁾ これが化学反応による最初のレーザー (ヨウ素レーザー) である。



さらに, Kompa と Pimentel は UF_6 と H_2 との混合ガスの閃光分解により, 励起状態の HF^* を作り, そのレーザー発振に成功した。これが本稿で述べる HF レーザーの最初の発振である。²⁾ 反応



上記の場合, 何れも光エネルギーの注入によりポンピングを起させているが, 化学反応を伴うので, 化学レーザーと称されている。Kompa は化学レーザーの主要反応経路を図1-1のように分類している。化学レーザーにおいて逆転分布を形成するのは各種ハロゲン化水素や, CO , NO など比較的簡単なガス状分子が大半をしめる。従って, 化学レーザーはガス状分子レーザー (Molecular Gas Laser) の一種でもある。一般に励起は振動レベル間で起るので, 発振波長は赤外から遠赤外領域に分布している。これら各種化学レーザーのなかで, HF (DF) レーザーは HF 振動レベル間の遷移により比較的短波長側の $2.6 \sim 3.1\ \mu\text{m}$ ($3.8 \sim 4.0\ \mu\text{m}$) で発振する (Appendix 参照)。Pimentel らの発見以来, 各種の反応形式が研究され, 現在ではもっとも強力なレーザーとなっている。化学レーザーについての報告のうち, 大部分が HF もしくは DF レーザーおよび同系統の HF (DF) - CO_2 エネルギー移動型レーザー (4.1に記述) に関するものである。励起状態の HF^* を形成させるのに多くのガス状フッ化物が検討され, 発振が認められているが, 次の2つの基本的な素反応からなる逐次反応である。



水素ガスの代わりに hidrocarbon 類を用うこともできるが, 如何なる場合も原子状のフッ素が反応に関与している。F 原子を作る方法としては, F_2 ガスもしくは SF_6 , CF_4 , NF_3 などの含フッ素ガス状化合物を閃光照射, 放電, 電子ビーム照射などにより分解させる方法と, 例えば F_2 と NO との反応:



などによる純化学的プロセスとがある。後者の場合はとくに純化学レーザー (Purely Chemical Laser) とも称せられる。 HF^* の反転分布を得るためには, HF^* 形成に至る反応過程の速度が HF^* の衝突による失活過程 (分子の衝突緩和過程) の速度に比べて充分大きいことが望ましい。関連する高速素反応の速度論的研究および振動, 回転, 運動エネルギー間の衝突緩和過程の基礎的研究が HF レーザーの開発に大きく寄与している。2章にはこれら素反応など関連基礎研究について述べ

る。HF レーザーはパルス状、連続状 (CW) 何れの発振も強力なものが得られているが、その反応用ガスにはいろいろのものが使用されている。3章に具体例を挙げ説明する。

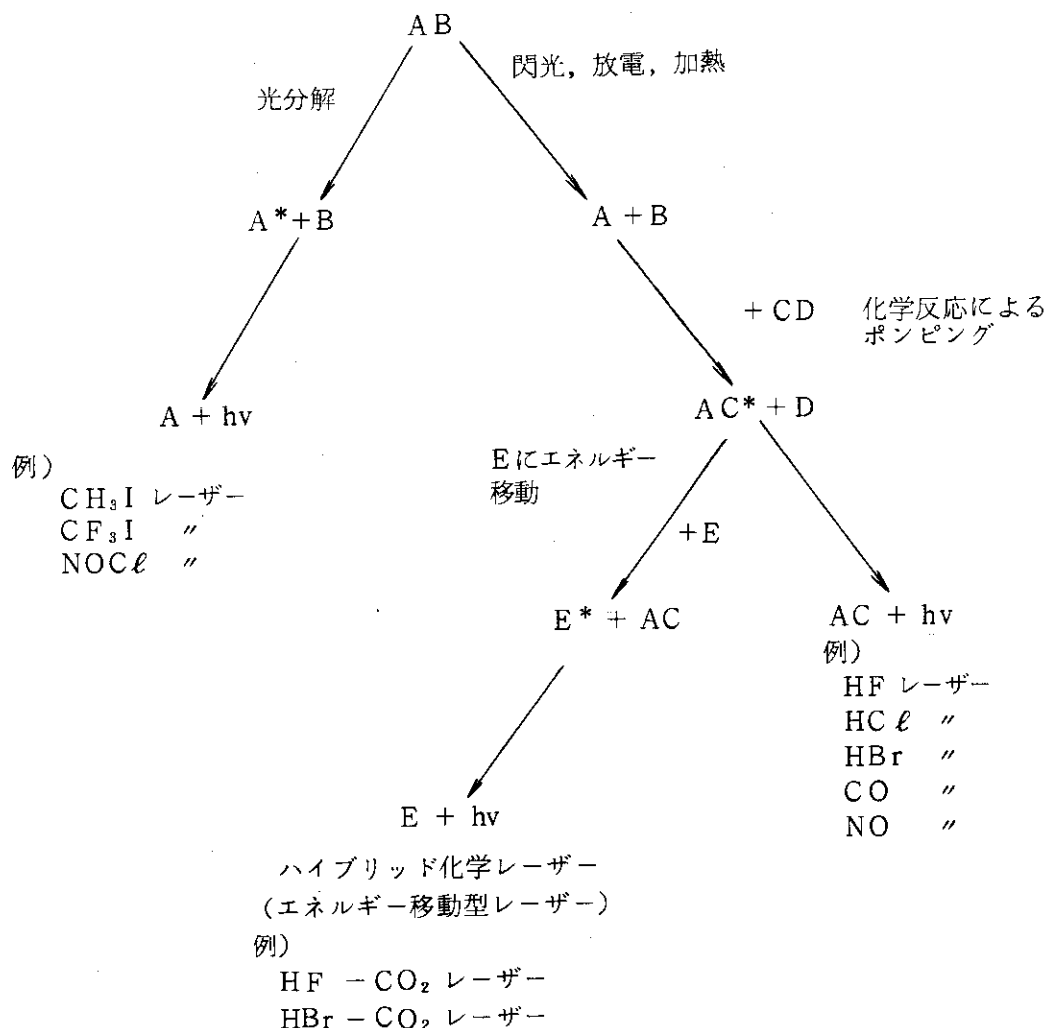


図 1-1 Kompa が示した化学レーザーの分類

以上は励起された HF * が直接低エネルギーレベルに遷移する際のレーザー発振であるが、HF レーザーの共振器に CO₂ を混入させると HF * による発振が消滅し、CO₂ の励起による 10.6 μm、(001→100) 付近の発振を生ずる。これは HF * の振動励起エネルギーが CO₂ 分子に移行し、そのポンピングに利用されているのであって、エネルギー移動型レーザー (Transfer Chemical Laser, 略して TCL) と称せられ、Gross および Cool, Stephens らによりはじめて見出された。^{3, 4)} これら移動型レーザーの研究進展の著しいことはその後の研究報告の数に反映されている。

レーザーの開発競争は同位体分離への応用が注目されるようになってからますます激化しつつある。HF レーザーは水素同位体分離に利用が考えられており、大容量化が容易なことから、実用化の可能性は大きい。また、CO₂ レーザーの 10 μm 前後の発振波長を SF₆, BCℓ₃ などに照射して S, B 同位体の分離に成功しているが、これには HF (DF) - CO₂ 移動型レーザーが利用される可能性が

ある。レーザー出力の増大はレーザー核融合や軍事利用の要請により進められている面が大きい、これらの技術開発が、同位体分離への利用に役立てられることはいうまでもない。最近の話題はウラン同位体分離用レーザーの開発である。例えば、 UF_6 の ν_3 振動を励起するための $16 \mu m$ 付近のレーザーの開発が1つの焦点となっており、すでに HF および CO_2 レーザーの組合せによる方法が提案されている。これらの応用的問題を4章にまとめた。

化学レーザーの初期の研究は化学反応機構の基礎的研究を目的としたものであり、出力も弱く、今日のような大容量化は考えられていなかったという。その間に行われた基礎研究の厚みに加えて、大容量化を可能にしたその後の技術開発など、つねに化学レーザー研究開発分野の主流をなしており、その動向を把握しておくことは極めて有意義と思う。

なお、文献からの引用の都合上従来の単位とSI 単位とを併用した。すなわち $^{\circ}K$ (K), Kcal (4.184 KJ), Torr (101325/760 Pa) などであり、() 内にSI 単位およびその換算を示す。

- 1) J.V.V. Kasper, G.C. Pimentel, Appl. Phys. Lett., 5, 231 (1964).
- 2) K.L. Kompa, G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 47, 857 (1967).
- 3) R.W.F. Gross, J. Chem. Phys., 50, 1889 (1969).
- 4) T.A. Cool, R.R. Stephens, J. Chem. Phys., 51, 5175 (1969).

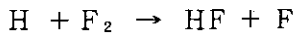
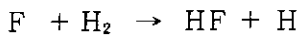
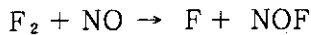
化学レーザーのレビュー、参考書

- C.E. Winswall, D.P. Ames, T.T. Menne "Chemical Laser Device Bibliography"
J. Quant. Electronics, QE-9, 181-188 (1973).
- T.A. Cool, "The Transfer Chemical Laser : A Review of Recent Research"
J. Quant. Electronics, QE-1, 72-83 (1973).
- K.L. Kompa, "Chemical Lasers" Springer-Verlag, Berlin (1973).
- A.K. Levine "Lasers" vol. 2, Marcel Dekker, Inc., New York (1968).
- A.N. Chester, "Chemical Lasers : A Survey of Current Research", Proc. IEEE, 61, 414~422 (1973).
- S.F. Jacobs, M.O. Scully, M. Sargent III (Editors), "High Energy Lasers and Their Applications", Physics of Quantum Electronics, vol. 1, pp272-292, Addison-Wesley Pub. Co. (1974).
- R. Foon, M. Kaufman, "Kinetics of Gaseous Fluorine Reactions", Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, Vol. 8, Part 2 (1975).
- 宅間宏, 長塚義隆 "高出力ケミカル・レーザーとその応用", エレクトロニクス, 1121 ~ 1128 (S. 48, 9月号)
- 土屋荘次, 井上元 "化学レーザー", 応用物理, 43, 2-17 (1974)。
- 藤岡知夫訳 "Lasers and Light" 共立出版 (1974)。
- 日本化学会編, "非平衡状態と緩和過程" 化学総説 No 5, 東京大学出版会 (1974)。
- 藤岡知夫, 小原実 "化学レーザー最近の進歩" 応用物理, 45, 920 ~ 931 (1976)。

2. HF レーザーの基礎

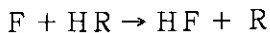
2.1 HF レーザーの特徴

フッ化水素 (HF) レーザーは、HF 分子の H-F 間の振動エネルギーを赤外部 (3400~4300 cm^{-1}) の光としてとり出すもので、強いレーザー光を得るためには高い振動状態の HF 分子を多量につくり出すことが必要である。最も少ない電気的入力で、高出力のレーザー光を得る方法は化学反応を利用する方法である。まえがきに述べた NO を使う方法¹⁾は、次のように



連鎖的に F 原子を発生し励起された HF 分子が生成する。

通常の方法は、光、放電 (マイクロ波も含む) 電子線などによって、フッ素をふくむ化合物を分解させて、F 原子を発生させ、水素をふくむ化合物と反応させ

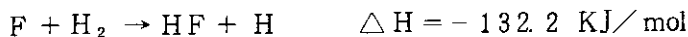


励起状態の HF をつくっている。

F 原子発生の方法としては、振動励起された N_2 分子の衝突を利用する方法もある。²⁾ また脱離反応で生成する HF 分子も、低いエネルギー準位ながら励起されている。^{3) 4)}

理論上は、HF の生成のエネルギーの数 10% が HF の振動エネルギーに分配されることがわかっている。

たとえば、



では、66% が HF の振動エネルギーに分配され、これは、86.9 KJ/mol となる。パルス毎に 0.1 mol の HF の生成する HF レーザーでは、出力が 8.69 KJ/パルスと非常に大きなものになる。実際は、HF レーザーの化学効率は、1% 程度 (光、放電) から数% (電子線照射) である。

同位体分離に使われるレーザーは、分子の多光子吸収を利用する場合は、照射時間がその分子の同位体間の振動エネルギー移動 (V-V transfer) 時間より短い (通常 0.3 μsec 以下) ことが必要であって、パルスレーザーとなる。レーザーの必要強度は、多光子吸収の確率は、レーザー強度の n 乗に比例するので、強度が大きい程効率的である。通常は、パルス当り 1 ジュール (J) 以上が必要である。上述のレーザーの強度は、同位体分離には十分である。

以上のように HF レーザーは、化学反応のエネルギーによって、高出力となることがわかる。しかしながら逆に、一般に化学レーザーを考える場合反応エネルギーの大きな反応を使えば強いレーザーが得られるとはかぎらない。たとえば、 H_2O の場合などである。

その原因を明らかにすることが、HF レーザーの効率 (化学的効率) を高めるためにも必要と思われるが、現在は、まだ解明されていない。

2.2 F原子およびH原子の供給源

F原子の発生は、最も簡単には、 F_2 分子をキセノンフラッシュランプで照射してやればよい。 F_2 分子は、紫外部 ($\lambda_{max} = 280\text{nm}$) に吸収があり、解離してF原子を生成する。しかしながらフッ素 (F_2) および水素 H_2 の1:1混合物 50 torr 以上は爆発 (第3爆発限界以上) を起すので、もっと不活性化化合物を使うことが、安全上望ましい。現在までに報告されているいろいろなHFレーザーの系を列記してみると以下のようなになる。

(A) 放電, マイクロ波放電によるもの

- ① $F_2, N_2F_4, CF_4, PF_5, BrF_5, SF_6 + H_2$
- ② $SF_6 + H_2, CH_4, C_3H_8, C_4H_{10}, C_6H_{14}, HI,$
- ③ $CCl_2F_2 + H_2, CH_4, C_3H_8, C_4H_{10}, C_6H_{14}$
- ④ $CF_4 + H_2, CH_4, C_3H_8, C_4H_{10}, C_6H_{14}$
- ⑤ $F_2 + HCl, HBr, HI$
- ⑥ $NF_3 + H_2, CH_4, iso C_4H_{10}, iso C_4H_8,$
 $NF_3 + SiH_4, GeH_4, AsH_3, C_3H_6, Cyclo C_6H_{12}$
 $NF_3 + C_3H_8, Cyclo C_3H_6, nC_4H_{10}, neo C_5H_{12}$
 $NF_3 + D_2, B_2H_6$
- ⑦ $C_2F_6 + H_2, CH_4$
 $C_2ClF_4, C_4F_8, CCl_2F_2, C_3F_8 + H_2, CH_4$
- ⑧ $F_2, N_2F_4, CF_4, SF_6, PF_5, BrF_5 + H_2$

(B) キセノンフラッシュにより開始するレーザー

- ① $F_2 + H_2$
- ② $MoF_6 + H_2$
- ③ $UF_6 + H_2$
- ④ $F_2O + H_2$
- ⑤ $WF_6 + H_2$
- ⑥ $IF_5 + H_2$
- ⑦ $ClF, ClF_3 + H_2, CH_4$
- ⑧ $XeF_4, SbF_5 + H_2, CH_4$
- ⑨ $WF_6 + H_2, CH_4, HCl$
- ⑩ $CF_3I, N_2F_4 + CH_4, HBr, H_2, D_2$
- ⑪ $UF_6 + H_2, D_2, CH_4, CD_4$
- ⑫ $UF_6 + CCl_3H, CCl_3D$
- ⑬ $CH_3I + CF_3I \xrightarrow{h\nu} CH_3 + CF_3 + 2I$
 $\rightarrow HF + CH_2 = CF_2 + 2I$
- ⑭ その他に $H_2 + F_2$ 系に対してヘリウムカドミウムレーザーを照射して開始するものもある。

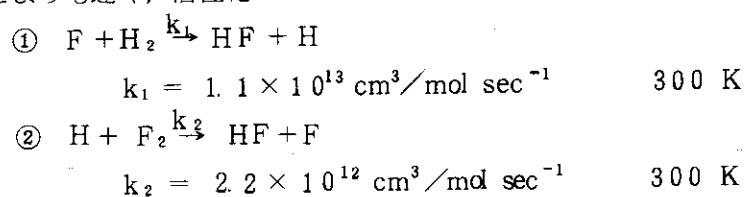
(C) アークまたはマイクロ波放電によりF原子を発生させ開始するもの (ガスダイナミックレーザー)

- ① $SF_6 + H_2, D_2$

- ② $\text{CF}_4, \text{SF}_6 + \text{H}_2, \text{CH}_4$
 ③ $\text{F}_2 + \text{HI}, \text{HBr}, \text{H}_2, \text{HCl}$
 ④ $\text{F}_2 + \text{HCl}$
 (D) 電子線照射によるもの
 ① $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{H}_2, \text{B}_2\text{H}_6, \text{B}_5\text{H}_9$
 $\text{NF}_3 + \text{H}_2$
 ② $\text{F}_2 + \text{H}_2 (+\text{O}_2)$
 ③ $\text{SF}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$
 ④ $\text{IF}_7 + \text{H}_2$
 (E) その他の方法によるもの
 ① $\text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3 + \text{I}, \text{CH}_3 + \text{N}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{NF}_2 + \text{NF}_2, \text{CH}_3\text{NF}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{HCN}$
 ② $\text{CHFCl}_2 (\text{CH}_2\text{FCl}) + \text{NO} \xrightarrow{h\nu} \text{CHF} + \text{NO} + \text{Cl}_2 (\text{HCl}) \rightarrow \text{CHFNO} + \text{Cl}_2 (\text{HCl}) \rightarrow$
 $\text{HF} + \text{CNO} + \text{Cl}_2 (\text{HCl})$
 ③ $\text{ClN}_3 \xrightarrow{h\nu} \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{3}{2} \text{N}_2^*$
 $\text{N}_2^* + \text{SF}_6, \text{NF}_3 \rightarrow \text{F} + \text{SF}_5, \text{NF}_2$
 $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$
 (F) Non Chemical な方法⁵⁾
 ① $\text{HF} + \text{H}_2 + \text{Ar}$ の電子線照射
 (G) 純化学的方法 (T. A. Cool らの方法¹⁾)
 以上のように励起した HF を得る方法は、種々の方法がある。

2.3 HF レーザーに関する化学反応の速度、機構

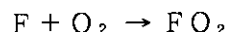
フッ素原子の関係する化学反応は、きわめて速い方に属し、たとえば、酸素 O_2 - 水素 H_2 反応などよりも速く、活性化エネルギーも小さい。その速度は、



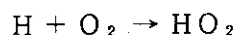
となる。反応速度 $V_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{F}]$ は、水素 H_2 の濃度が大きくなると大きくなり、理論上は短いパルス発振もできるはずである。しかしながら系の圧力が高くなると、連鎖反応をふくむ化学反応では、爆発の危険性がでてきて、安全上重大な問題になってくる。フッ素をふくむ化合物系の爆発については、少しの報告があるだけである。比較的安全とされているのは、 SF_6 およびフルオロカーボンの系である。一方、爆発し安い系は、フッ素分子 F_2 の系およびフッ化窒素 ($\text{NF}_3, \text{N}_2\text{F}_4$) の系である。その他の系たとえば、希ガスのフッ化物、フッ化ハロゲン、金属のフッ化物 ($\text{MoF}_6, \text{WF}_6, \text{UF}_6, \text{SbF}_5$)、フッ化酸素 F_2O についての報告はない。

$\text{F}_2 - \text{H}_2$ 系の爆発現象については、AVCO のグループ⁶⁾ からの詳しい報告がある。図 2.3-1 のように $\text{F}_2 - \text{H}_2$ 系では、爆発限界が圧力と温度および H_2 / F_2 比によって変化する。水素の分圧の大きい H_2 / F_2 比大なる方が安全である。爆発限界内の成分の気体を weak reaction mixture, 爆

発限界以上のものを strong reaction mixture とよび、前者はただの燃焼であるが、後者は超音速の衝撃波を伴う爆発を起す。注目すべきは酸素の効果であって、 O_2 添加 0.1 以上では、爆発限界が広くなり、系の安全性が増す。この酸素の効果については J.B. Levy⁷⁾ らの報告があり、酸素は、フッ素原子のラジカルスカベンジャー (radical scavenger) として

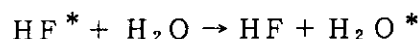


のように反応して、準安定体 FO_2 を生成し連鎖反応を止めるとして説明している。一方 V.L. Talroze⁸⁾ は酸素 O_2 は、水素原子 H の radical scavenger として働き、



のように、反応して準安定な HO_2 を生じ連鎖反応を止めるとしている。上のふたつの効果がどのような割合で連鎖反応の停止に寄与しているのか詳しい研究はまだない。

ともかく、酸素を系に加えることによって、 $F_2 - H_2$ 系の安全なとりあつかいはじめて可能になり、 $F_2 - H_2$ レーザーのくり返しパルス作動ができるようになった。ただし、酸素を加えることによって水分 (H_2O) が生じると、励起された HF 分子は急速に脱活性化される。



エネルギー的には、非常に損であり、多量に加えない方がよい。

$N_2F_4 - H_2$ 系の爆発現象について、ロスアラモスの J.L. Lyman⁹⁾ の報告がある。 N_2F_4 は、 946 cm^{-1} に吸収をもつので炭酸ガスレーザーを照射して、反応を開始する。ブテンを加えて安定化した系 $N_2F_4 + H_2 + C_4H_8$ について、レーザーの照射エネルギーと系の圧力による爆発範囲は、図 2.3-2 のようになる。ブテンは、連鎖反応中に生じる F または H を scavenge する。爆発には、誘導期間 (τ) があり、 $\tau = 4 \sim 300\ \mu\text{sec}$ である。誘導期間においては、弱い HF レーザーの利得が認められる。爆発に入ると HF レーザーの利得は消失する。レーザーの照射エネルギー E と誘導期間 τ との間には、

$$1/\tau = k (E - E_0)$$

の関係がある。k はガスの組成と圧力によって決まる定数であり、 E_0 はしきい値エネルギーである。反応のメカニズムは、次のように推定されている。



律速となる反応は、反応②である。レーザー照射直後に生じる NF_2 の量は、照射エネルギー E から振動、回転並進などにつかわれたエネルギー E_0 を引いたものに比例する。すなわち $[NF_2]_{t=0} = k'(E - E_0)$ k' 定数 誘導期間中 NF_2 の濃度はほぼ一定と仮定する。

反応②と反応③から、反応②が律速であるから

$$v_3 = \frac{d[HF]}{dt} = v_2 = k_2 [NF_2] [H_2]$$

$$[NF_2] = [NF_2]_{t=0} = k'(E - E_0)$$

上の2式から

$$\frac{d [\text{HF}]}{dt} = k'' (E - E_0) \cdot [\text{H}_2]$$

積分して

$$\frac{\Delta [\text{HF}]}{[\text{H}_2]} = k'' (E - E_0) \cdot \Delta t$$

左辺は、 H_2 の HF への転化率を示し、HF の生成熱により系の温度がある一定の温度まで上昇すると爆発がおこると仮定すると $\Delta t = \tau$ とおいて

$$1/\tau = k (E - E_0)$$

となる。温度が上がると HNF_2 も不安定になるという報告もある。まったく同じ方法で $\text{SF}_6 + \text{H}_2$ 系を炭酸ガスレーザーで照射すると、強い HF レーザーの利得が認められるが、爆発はおこらない。

$\text{NF}_3 + \text{H}_2$ 系では、炭酸ガスレーザーの波長 $10.6 \mu\text{m}$ には吸収はないので同じ方法による実験はできないが、放電法で次のような報告がある。 $\text{NF}_3 + \text{H}_2$ 系では、低圧下で爆発のおこらないときは、放電によりくり返し HF レーザー発振ができるが、圧が高くなると爆発がおきてその後の HF レーザー発振はなくなる。爆発の直前にレーザー発振はあるが爆発によって発振は消失してしまう。

以上のように、レーザー発振の化学反応と爆発の化学反応の関係については、よくわかっていないことが多い。

2.4 反応エネルギーの振動、回転、並進エネルギーへの転化

反応後の励起された HF 分子の振動エネルギー分布については、G. C. Pimentel^{10) 11) 12)}, N. Jonathan^{13) 14) 15)}, および J. C. Polanyi^{16) 17)} によって測定されている。これらについては、土屋氏ら¹⁸⁾ の総説がある。ここでは J. C. Polanyi ら^{16) 17)} の結果についてのみ記すと表 2.4-1 のようになる。反応エネルギーは、大部分振動エネルギーと並進エネルギーに転化することがわかる。

次に $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ の反応後の HF 分子の振動回転エネルギー分布は、図 2.4-1 のようになる。HF の振動は、非調和性が大きく、高次の振動になるにしたがってエネルギー準位の差が小さくなっていく。回転については、エネルギー準位は、 $J(J+1)$ (J は回転量子数) に比例するので、エネルギー準位が高くなるほど、準位の差が大きくなっていく。

図 2.4-2 に $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ 反応後の HF 分子の振動並進エネルギー分布を示す。 v (v は振動量子数) = 1 では、並進運動エネルギーが大きな割合を占めることがわかる。

図 2.4-3 に、 $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ 反応後の HF 分子の振動回転エネルギー分布を示す。反応エネルギーが非常に大きいため $v' = 8$ まで高次の振動状態の HF が生成する。並進エネルギーも非常に大きくなるはずであるがまだ測定されていない。

励起された HF の振動回転遷移の選択律は、先に述べたように HF の振動は非調和性が大きいのであるが一応

$$\begin{array}{ll} \text{振動} & v \rightarrow v - 1 \\ \text{回転} & J \rightarrow J + 1 \quad (\text{P 枝}) \end{array}$$

J → J - 1 (R 枝)

であり、J が小さいときは、R 枝が発振し安く、J が大きくなるにつれて P 枝の方が発振し安くなる。

図 2.4-4 に N. Jonathan ら¹⁴⁾によって測定された $F + H_2 \rightarrow HF + H$ 反応後の HF 分子の発光スペクトルを示す。スペクトルは、 3400 cm^{-1} から 4300 cm^{-1} の広い範囲に分布している。

HF レーザーのパルス発振の時間的な強度変化については、多くの報告があるが、ここでは、N. R. Greiner の報告¹⁹⁾について、図 2.4-5 に示す。これは、パルス放電により $SF_6 + HI$ 系の反応後得られた種々の HF の振動回転遷移である。ピークはすべて P 枝と仮定している。このように HF レーザーの発振は、カスケード的に種々の遷移が発振している。

2.5 HF および DF 分子の振動、回転の緩和

振動および回転励起された HF、DF 分子は、他の原子と分子との衝突によってエネルギーを失っていく。それらについては、多数の報告があり、前述の土屋氏らの報告にも詳しいので、ここでは、HF レーザーに関係する緩和速度のデータについて列記する。

表 2.5-1 および表 2.5-2 は、W. H. Green ら²⁰⁾によって、レーザーパルス励起による発光法によって求められたものである。表 2.5-2 から H_2O および D_2O による HF の失活が大きいことがわかる。その速度は、基底状態の HF によるものの 50 倍程度であるので、フッ素 F_2 中に 2% 以上酸素 O_2 を加えるのは、エネルギー的には損である。以上のデータは、 $v = 1$ の状態の HF 分子に関するものであるが $v = 2, 3, \dots, 8$ の HF に関する緩和速度のデータは、あまり報告されていない。

次に、DF - CO_2 エネルギー移動型レーザーに関係する緩和速度について、T. A. cool¹⁾の総説より紹介する(表 2.5-3, 表 2.5-4)。これらの表から DF 分子より CO_2 分子へ振動エネルギーの移動が起ることがわかる。

DF → CO_2 への移動速度は、 $CO_2 \rightarrow DF$ への移動速度の約 10 倍であり、粗い近似で DF レーザー出力の 10 倍の出力が DF - CO_2 レーザーについて期待される。

最後に、HF の回転緩和については、最近 J. J. Hinchin ら²¹⁾によって表 2.5-5 のように報告されている。回転緩和速度は、計 $8.8 \times 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ 以上で、非常に大きいことがわかる。

- 1) T.A. Cool, IEEE J. Quant. Electronics, QE-9, 72-83 (1973).
- 2) R.J. Jensen and W.W. Rice, Chem. Phys. Lett., 8, 214-216 (1971).
- 3) T.D. Padrick and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 54, 720-723 (1971).
- 4) R.G. Shortridge and M.C. Lin, IEEE J. Quant. Electronics, QE-10, 873-879 (1974).
- 5) R.M. Osgood and D.L. Mooney, Appl. Phys. Lett., 26, 201-204 (1975).
- 6) H.L. Chen, J.D. Daugherty and W. Fyee, IEEE J. Quan. Electronics, QE-11, 648-653 (1975).
- 7) J.B. Levy and B.K.W. Copeland, J. Phys. Chem., 69, 408-416 (1965).
- 8) V.L. Tarozze, G.K. Vasilev and O.M. Batovskii, Kinet. Katal., 11, 277-289 (1970).
- 9) J.L. Lyman and R.J. Jensen, J. Phys. Chem, 77, 883-888 (1973).
- 10) J.H. Parker and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 51, 91-96 (1969).
- 11) R.C. Coombe and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 59, 251-257 (1973).
- 12) M.J. Molina and G.C. Pimentel, IEEE J. Quan. Electronics, QE-9, 64-72 (1973).
- 13) N. Jonathan, C.M. Melliar-Smith and D.H. Slater, Mol. Phys., 20, 93-102 (1971).
- 14) N. Jonathan, C.M. Melliar-Smith, S. Okuda, D.H. Slater and D. Timlin, Mol. Phys., 22, 561-574 (1971).
- 15) N. Jonathan, C.M. Melliar-Smith, D. Timlin and D.H. Slater, Appl. Optics, 10, 1821-1826 (1971).
- 16) J.C. Polanyi and K.B. Woodall, J. Chem. Phys. 57, 1574-1586 (1972).
- 17) J.C. Polanyi and J.J. Sloan, J. Chem. Phys., 57, 4988-4998 (1972).
- 18) 土屋, 堀口, 分光研究, 23, No.1 1-22 (1974).
- 19) N.R. Greiner, IEEE J. Quant. Electron, QE-11, 844-845 (1975).
- 20) W.H. Green and J.K. Hancock, IEEE J. Quan. Electronics, QE-9 No.1 50-58 (1973).
- 21) J.J. Hinchey, Appl. Phys. Lett., 27, 672-673 (1975).

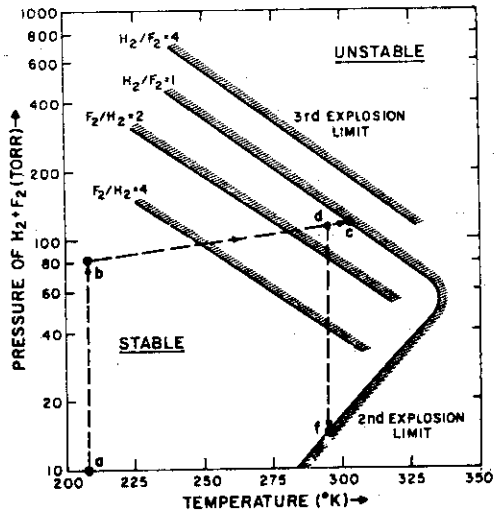


図 2.3-1 H₂/F₂ 混合物の爆発限界⁶⁾
 酸素濃度は、すべて 0.2% である。爆発限界の測定は、冷却した H₂/He 混合物と F₂/O₂/He 混合物を混合し、a → b → d → c の経路で圧力および温度を調節して実施、反応後は、d → f の経路でポンプ排気。

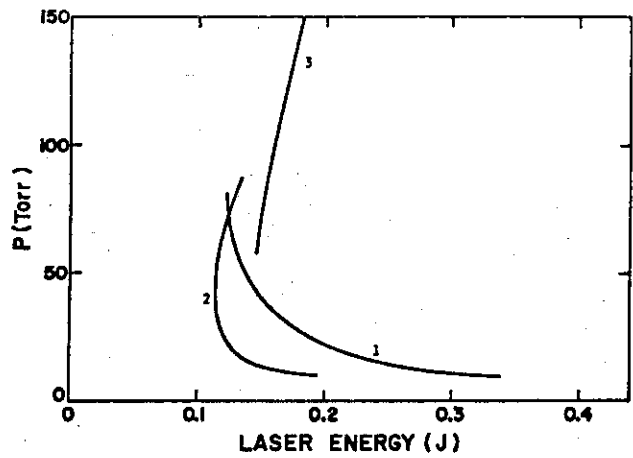


図 2.3-2 N₂F₄/H₂ 混合ガスの炭酸ガスレーザー照射による爆発限界⁹⁾
 プテンの混合により系は安定化される。混合比は、各々
 (1) N₂F₄:H₂:C₄H₈ = 78.0 : 20.0 : 2.0 (2) N₂F₄:H₂:C₄H₈ = 26.8 : 72.5 : 0.7
 (3) N₂F₄:H₂:C₄H₈ = 26.8 : 71.5 : 1.7。

表 2.4-1 反応後の HF, DF の振動, 回転, 並進エネルギーへの反応エネルギーの分配

Reaction	ΔH^0 (kcal)	E_{tot} (kcal)	f_r	f_R	f_T
F+H ₂ → HF+H	-31.5	34.7	0.66	0.08	0.26
F+D ₂ → DF+D	-31.2	34.4	0.66	0.08	0.26
H+F ₂ → HF+F	-98	102	0.53	0.03	0.44

$$E_{tot} = -\Delta H^0 + E_a + \frac{5}{2}RT ; \text{ total available energy}$$

E_a ; activation energy

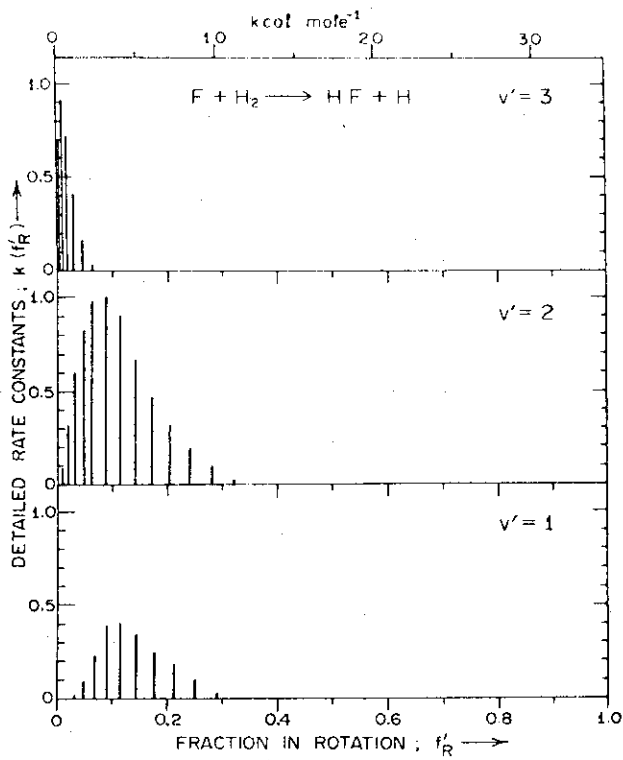


図 2.4-1 $F + H_2 \rightarrow HF(v) + H$ 反応直後の各々の振動回転エネルギーに分布するHFの数(相対値)¹³⁾ 横軸は、回転エネルギー(Kcal/mol)または、回転エネルギーの反応の全エネルギー($E_{tot} = 34.7$ Kcal)に占める割合、縦軸は、各々の振動回転エネルギーへの生成速度(相対値)。

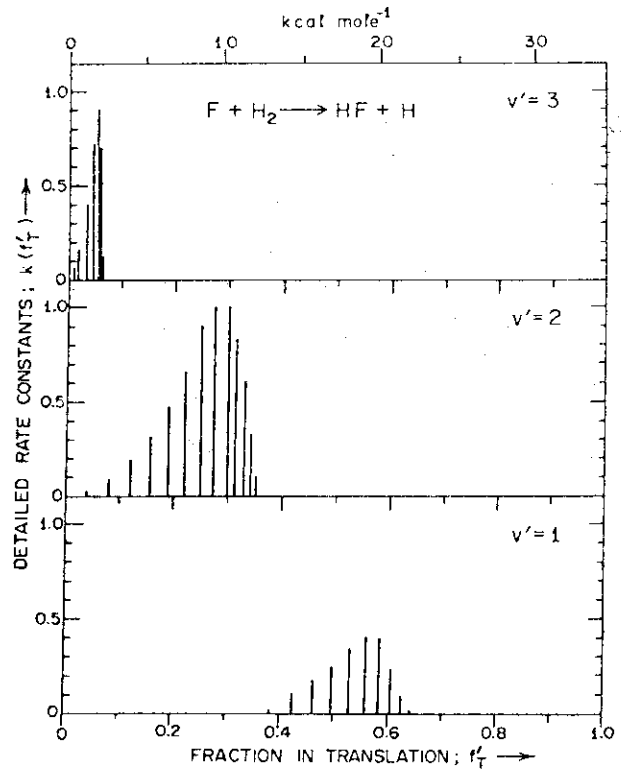


図 2.4-2 $F + H_2 \rightarrow HF(T) + H$ の反応直後におけるHFの並進運動エネルギーの分布(相対値)¹⁶⁾ 横軸：並進運動の反応の全エネルギー($E_{tot} = 34.7$ Kcal)に占める割合、縦軸：各々の振動並進エネルギー単位への生成速度(相対値)。

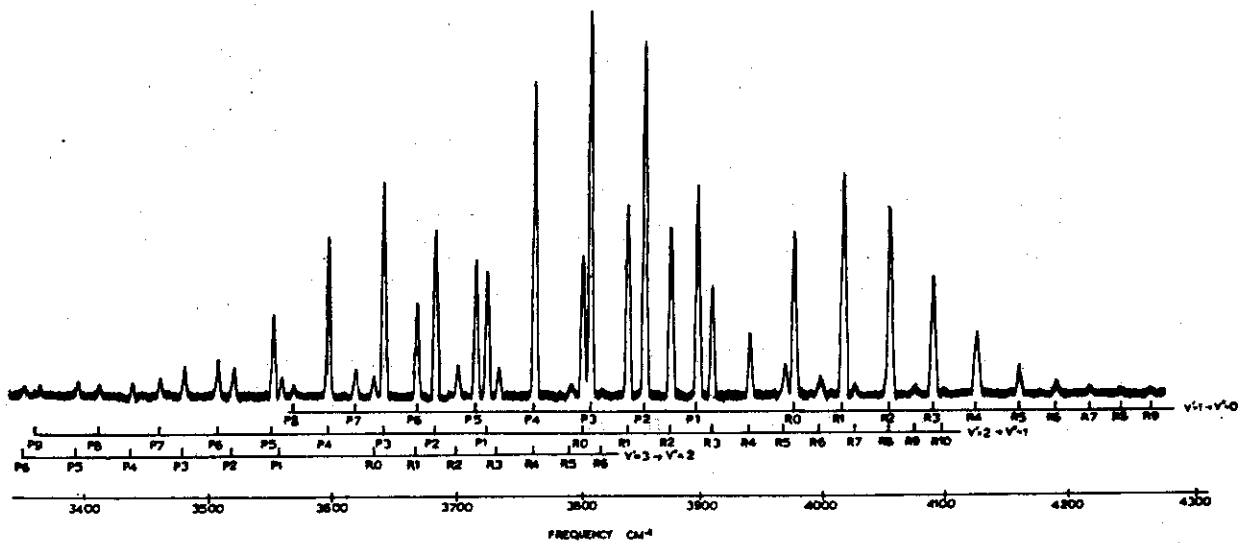


図 2.4-4 $F + H_2 \rightarrow HF(v) + H$ 反応のHFの振動回転発光スペクトル¹⁴⁾

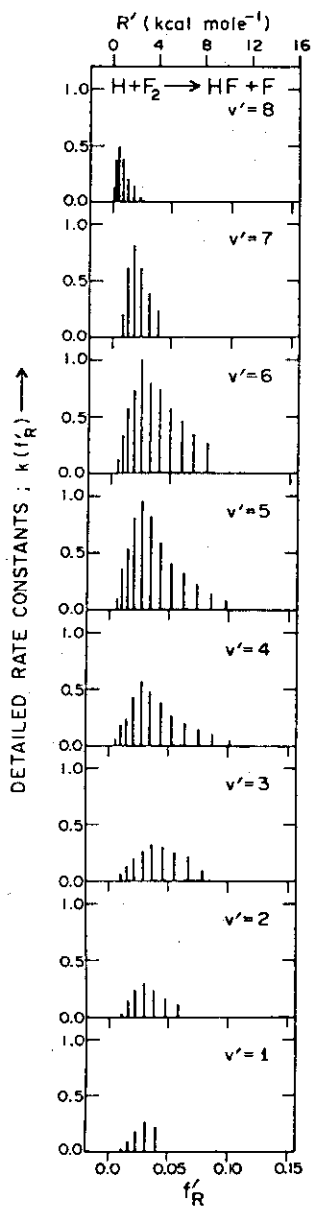


図 2.4-3 $H + F_2 \rightarrow HF(v) + F$ 反応直後の振動回転エネルギー分布 (相対値)¹⁷⁾
 反応の全エネルギー $E_{tot} = 104 \text{ Kcal}$, その他図 2.4-1 と同じ。

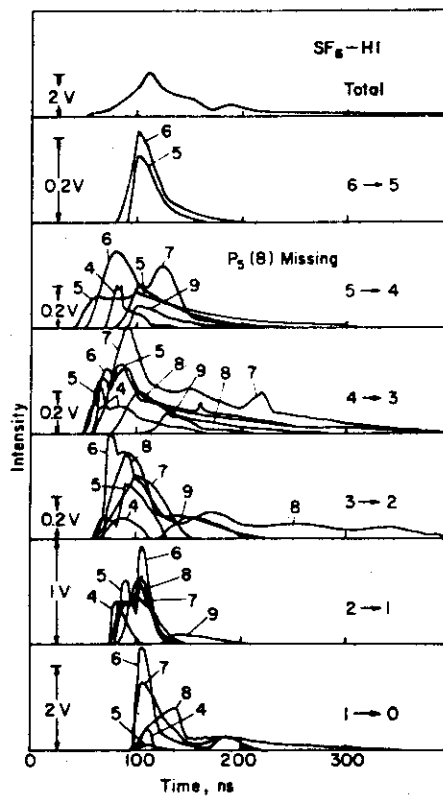
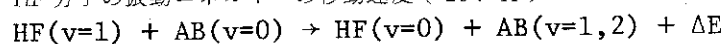


図 2.4-5 $SF_6 + HI$ 反応の $HF(v)$ の各々の振動回転強度の時間変化¹⁹⁾

反応ガス組成: SF_6 (12.8 KPa) / HI (0.53 KPa), パルス放電により放電開始, 右側の矢印は振動量子数の変化, 曲線の数是最終振動状態における回転量子数。

表 2.5 - 1 HF 分子の振動エネルギーの移動速度 (294 °K)

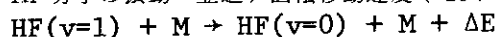


HF + AB	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	Rate const ($\text{sec}^{-1}, \text{torr}^{-1}$)
HF(v=1)+CO ₂	245(10 ⁰ 1)	5.9 x 10 ⁴
HF(v=1)+H ₂	-201(v=1)	2.4 x 10 ⁴
HF(v=1)+O ₂	870(v=2)	3.5 x 10 ²
HF(v=1)+N ₂	1630(v=1)	1.25 x 10 ²

Rate of reaction $v=k[\text{HF}][\text{AB}]$

k; Rate const

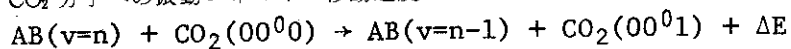
表 2.5 - 2 HF 分子の振動→並進, 回転移動速度 (294 °K)



HF + M	Rate const ($\text{sec}^{-1}, \text{torr}^{-1}$)
HF(v=1)+He	<40
HF(v=1)+Ar	<60
HF(v=1)+H ₂	<1x10 ³
HF(v=1)+HF	8.7x10 ⁴
HF(v=1)+D ₂ O	4.1x10 ⁶
HF(v=1)+H ₂ O	4.1x10 ⁶

Rate of reaction $v=k[\text{HF}][\text{M}]$

k; Rate const

表 2.5 - 3 CO₂ 分子への振動エネルギー移動速度

AB	n	Rate const ($\text{sec}^{-1}, \text{torr}^{-1}$)	T(K)	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$
DF	v=1	1.8 x 10 ⁵	350	558
DF	v=1	1.1 x 10 ⁵	300	558
DF	v=2	1.9 x 10 ⁵	300	467
DF	v=3	4.6 x 10 ⁵	300	376
N ₂	v=1	1.8 x 10 ⁴	300	-18

Rate of reaction $v=k[\text{AB}][\text{CO}_2]$

k; Rate const

表 2.5 - 4 CO₂ 分子の振動移動速度
 $\text{CO}_2(00^01) + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2(\text{nm}^l0) + \text{M}$

M	Rate const (sec ⁻¹ torr ⁻¹)	T(K)
DF(v=0)	1.9 x 10 ⁴	300
CO ₂ (00 ⁰ 0)	340	300
He	84	300

Rate of reaction $v = k[\text{CO}_2][\text{M}]$

k; Rate const

表 2.5 - 5 HF(v=1, J=3) よりの回転移動速度
 $\text{HF}(v=1, J=3) + \text{HF}(v=1, J') \rightarrow \text{HF}(v=1, J) + \text{HF}(v=1, J'')$

Level of HF(v=1, J')	Rate const (sec ⁻¹ torr ⁻¹)
J = 4	4.0 x 10 ⁷
J = 5	2.2 x 10 ⁷
J = 6	1.6 x 10 ⁷
J = 7	1.2 x 10 ⁷

3. HFレーザー各論

解離したF原子をつくる方法は、光照射、放電、マイクロ波放電、熱（アーク）、電子線照射などによりF原子をふくむ化合物を分解してつくり出す。光照射による方法は、反応のメカニズムが解明され安いが、レーザーの効率としては、低いので実用的でなく、研究用である。放電法は、比較的効率がよいが、放電中の反応の解明が難しい。アークを使う方法は、連続大出力レーザーに使われる。現在のところこのレーザーは、軍事上の用途のため研究されている。電子線を使う方法は、短い時間内に密度の大きな励起を得ることができるので、パルス型大出力レーザーをつくることができる。使用される加速器は、MeV以下の比較的低電圧のものでよい。同位体分離に使われるレーザーは、多光子吸収を利用する場合パルスレーザーが主であり、本稿は主にパルスレーザーについて述べる。

HFレーザーの分類は、励起の方法によって別ける方法もあるが、系の成分（分子）によって、物質定数が一定であるので、発光時間および発光スペクトルが大体定まってきて、また特にレーザーをとりあつかう場合、爆発のおそれのある系とそうでない系では、安全上からも異ってくるので、本稿では、系の種類によって次のように分類してみることにした。

- (1) SF_6 , フルオロカーボン類の系
- (2) F_2 をつかう系
- (3) NF_3 , N_2F_4 の系
- (4) MoF_6 , UF_6 , WF_6 系
- (5) フッ素化ハロゲン系 (ClF_3 , BrF_3 , IF_7 等)
- (6) その他の系

(1)は、水素および炭化水素と混合しても安全な系である。(2), (3), (4), (5)は爆発のおそれがある。ただし、(4)のグループは常温では比較的安全である。(1)のグループと(3)の NF_3 以外は、紫外により分解してF原子を解離するのでXeフラッシュによるレーザーがつくられている。報文の多いのは、安全性から(1)であり、ついで、大きな反応エネルギーをとり出し得る(2)である。(3)は、熱爆発をおこし安く危険である。(4), (5)は、基礎研究段階である。(1)の系以外については、先に爆発反応の解明が必要である。最近になって、 $\text{F}_2 + \text{H}_2$ の混合気体の爆発が制御できるようになったため、 $\text{F}_2 + \text{H}_2$ についてくり返しパルス発振（Flow系）や、巨大パルス発振ができるようになった。

3.1 SF_6 およびフルオロカーボン系レーザー

この系の特徴は、安全性にある。 $\text{SF}_6 + \text{H}_2$, $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ の反応エネルギーは、比較的小さく、混合しただけで、爆発するようなことはない。しかしながら放電後、内圧が高くなったという報告もありまったくの安全というわけではない。N. R. Greiner（前出）は、 $\text{SF}_6 + \text{HI}$ の系を安全上と短いパルスが得られるという理由で、推せんしている。 SF_6 , CF_4 等は、Xeフラッシュ光で、分解することはないので、報告は (1)放電法 (2)マイクロ波放電および熱（アーク） (3)電子線照射による方法についてである。

1) 放電によるもの

SF_6 は、空気の2～3倍の絶縁性があり、放電を打消す作用（Arc Quenching effect）が強

く、高圧部の絶縁に使われる。したがってその放電特性は悪く、気圧が上がるとフィラメント状の部分放電になり安い。また炭酸ガスレーザーのように前イオン化により放電体積を増すこともむずかしい。 SF_6 、 CF_4 レーザーの作動圧力は、炭酸ガスレーザーより1ケタ以上低くTE型で20~30 mmHgである。

TE型レーザー放電管の電極は、炭酸ガスレーザーと同様 (1)ピン電極型と(2)ロゴスキー型がある。効率については、低い気圧のもとで放電状態がよい場合は、(2)の方がよい。気圧が上るにつれて急激に放電状態が悪くなり(1)(2)とも落ちてくるが、(1)の方が落ち方が少ない。図3.1-1, 3.1-2, 3.1-3および3.1-4は、T. V. Jacobson¹⁾らの結果である。また各電極によるパルス発振は、図3.1-5のようである。Array型とは、ピン電極をチドリ型に配列したものである。効率は、ロゴスキー型(distributed electrode)で、最大値1.5%(35KV)、Array型では、0.9%(25KV)であった。

SF_6 のかわりに CF_4 を使うと出力は、減少する。パルス巾については、図3.1-5のように、ピン電極の方が短いパルスになる。

電气的入力とレーザー出力の関係については、H. Pumerらの報告²⁾がある。彼等は、図3.1-6のようなピン電極型レーザー管を使って、144 torr SF_6 + 6 torr H_2 の混合気体を高電圧でパルス放電する。その時間スペクトルは図3.1-7のようになる。レーザー発振は、はじめの200nsに行われて、それ以後は、電流が流れているにもかかわらず発振は止ってしまう。この部分は、抵抗値が非常に小さくなっているため、アークが生成しているものと考えられる。出力の最大値は11 Jで効率は3.8%であった。以上から SF_6 系についてレーザー発振に効果的なのは、高い電子エネルギーと、比較的低い電子密度であることがわかる。これは、電子線照射による大出力HFレーザーにつながる考え方である。HFレーザーの利得については、T. F. Deutch³⁾によって測定されている。彼は、HFレーザーでは、76 dB/m、DFレーザーについては39 dB/mという高い値を得ている。図3.1-8は、彼が20 cmのレーザー管を使って得た各線の1 cm当りの利得 β を示したものである。放電ガスの組成は (1) H_2 3.5 torr SF_6 29 torr He 108 torr (2) D_2 1.5 torr SF_6 27.5 torr He 121 torr である。

このようにHFレーザーは高利得のために、出力の大きなものになると parasitic oscillation が起るおそれがあるのである。これは以前に、C. R. Jones⁴⁾によっても検討されている。

さて、 SF_6/H_2 比をかえた場合のレーザー出力の最大値は $\text{SF}_6/\text{H}_2 = 10/1$ のところにある。これは、 SF_6 の解離： $e^- + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F} + e^-$ がパルス当たりかなり少ない割合であることを示している。(ア)

W. H. Beattieら⁵⁾によれば、 $\text{SF}_6/\text{H}_2 = 5/1$ のパルス放電を10回くり返すとパルス毎に出力が6%づつ減少していくがすべてレーザー発振が認められると報告されている。反応後の生成物の化学分析の結果については、HF: H_2SO_3 : $\text{SF}_4 = 126:12:6.2$ の値が得られている。 H_2SO_3 は微量の酸素によるものである。

彼等の分析の結果では、図3.1-9のようにH/F比が大きくなると、入力当りのHFの生成量は大きくなるが、逆に、生成したHF当りのレーザー出力は小さくなっているという結果が得られている。彼等は、これを振動状態のHFが、水素 H_2 により脱活性化されるためであると解釈している。 H_2 によるHF($v=1$)の振動緩和は、 $k = 2.4 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ であり、水素の分圧は 2×10^{-4}

torr であるから $5.8 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ の速度で緩和を受ける。すなわち $1 \mu\text{sec}$ 当り 0.58 の割合で緩和を受ける。パルス発振中における水素 H_2 による緩和の影響は大きいと考えられる。また CH_4 などの炭化水素による緩和速度は水素の 2~3 倍でありこれらの影響も大きい。

SF_6 以外の化合物を使うと、レーザー出力が変わることが J. V. Jacobson ら⁶⁾ によって報告されている。ピン電極を使った TE 型レーザー (20 KV/0.02 μF 放電, ピン 280 個, 各々抵抗 100 Ω) のレーザー出力は, $\text{SF}_6 > \text{CF}_4 > \text{CCl}_2\text{F}_2$ の順となっている。

SF_6 , フルオロカーボン等の系については, 短い報告 (Letter, Correspondence) が多く, 解析があまりなされていないのが現状である。特に化学反応については分析された例はほとんどない。

2) アークまたはマイクロ波放電によるもの

窒素またはヘリウムのアーク (2000~4000 K) で, SF_6 , CF_4 等を分解し原子状フッ素 F を発生させ, 水素との反応; $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$

によって励起された HF 分子をつくり出す。HF 分子の V-T 緩和速度は, $8.7 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ なので HF の分圧 1 torr のもとにおいても $8.7 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ であり, 連続出力レーザーでは, 共振系の滞留時間は, 10 μsec 以下にしなければならない。これは, 秒速 1000 m 以上の超音速流体になり, 超音速流体の研究の蓄積のないところでは製作はむずかしい。これらのガスダイナミックレーザーについては, D. J. Spencer の報告⁷⁾⁸⁾ があり, フッ素の流速 0.030 mol/sec で 475 W, さらに第二の報告では, 窒素アークで 1 KW, ヘリウムアークで 1.7 KW の出力を得ている。

マイクロ波放電によるレーザーは, 小型のレーザーおよび反応の基礎過程の研究に使われる。たとえば, 先の N. Jonathan による HF の発光スペクトルは, SF_6 , CF_4 などをマイクロ波放電を使って分解し得られている。

3) 電子線照射による SF_6 系レーザー

放電による TE 型レーザーは, 管内の気圧が高くなると, 放電が不均一になることと, 励起された HF の緩和速度が大きくなるので速いパルス励起が必要になってくるので低インダクタンスの回路が要求され出力増加の限界がある。電子線照射法はこれらの限界を破って大出力の HF レーザーパルスを得ている。

マックスプランク研究所の R. W. F. Gross⁹⁾ は, 120 KeV の電子線で, $\text{SF}_6/\text{H}_2 = 11/1$, 450 torr を照射し, 0.2 J のパルスを得ている。

ロスアラモス研究所の C. P. Robinson ら¹⁰⁾ は, 600 KeV の電子線で SF_6 120 torr + C_2H_6 20 torr を照射し, 電子線パルス入力 5 KJ に対して, HF レーザー出力 60 J を得ている。

最近詳しい報告がサンディナ研究所の R. A. Gerber ら^{11) 12)} によって出されている。彼等は, 本格的なレーザー用電子線加速器 (Reba) によって照射を行っている。Reba の出力は, 2 MeV 70 ns パルスで, パルス強度 55 KA である。

レーザー装置は図 3.1-10 のようでありレーザー管は電子ビームに対して少し角度をつけてとりつけてありレーザー管には, ソレノイドで磁場をつくり電子ビームをレーザー管に導くようになっている。実験で使用されたレーザー管は, 2 種類あり, I 径 14.9 cm 長さ 244 cm II 径 14.9 cm 長さ 152 cm で, ソレノイド磁場の強度はそれぞれ 2.5 KG および 2.0 KG である。

出力パルスの圧力による変化は図 3.1-11 のようになる。混合比は $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_6 = 10/1$ である。圧力の低いところでは, パルスピークが 2 つになっているが, これは, relaxation oscillation であ

る。圧力 300 torr で出力は最大となり圧力を上げて出力は減少してしまう。その理由は、図 3.1-12 に示すように電子線の飛程がとどかなくなることにある。非常に興味深いことは、SF₆ 圧力とレーザー出力の関係は、図 3.1-13 のようになり長い管Ⅰより短い管Ⅱの方の出力が大きいことである。なお図 3.1-11 は短い方の管Ⅱによるものである。電子エネルギーの低い部分は、レーザー発振に役立っていないばかりか、むしろ損失の原因になっているように見える。報告者によれば、不均一な電子の沈殿現象 (deposition) がレーザー光の発散 (divergence) の増加の原因になっていると解釈されている。さきに述べたように HF レーザーの利得 (gain) は大きいので、反射なしでも (窓による反射はある) 発振し、最大出力は、反射鏡なしの場合で、300 torr SF₆/30 torr C₂H₆ で 380 J, 23 ns のパルスが得られている。これは、図 3.1-14 に示す+印のところである。この場合の効率も、14% である。ガスの組成をかえたときの出力の変化は、図 3.1-15 のようであり最大値は SF₆/C₂H₆ = 30/1 の近くにある。C₂H₆ の濃度の増加につれて出力は、ゆるく減少している。これは、C₂H₆ による HF の振動緩和であると解釈されている。SF₆/C₂H₆ = 200/1 では、出力パルスは 120 ns であるが SF₆/C₂H₆ = 30/1 では 45 ns になっている。C₂H₆ による HF の振動緩和速度は¹³⁾、 $v=1$ で $k_1 = 5.6 \times 10^4 \text{ torr}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 、 $v=2$ では、 $k_2 = 2.8 \times 10^5 \text{ torr}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ である。C₂H₆ 30 torr では $v_1 = 1.68 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 、 $v_2 = 8.4 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ でありかなり大きい。また、測定値はないがその上の振動 $v=3$ の緩和速度はもっと大きいと考えられるので、C₂H₆ の HF の振動緩和は全体としてかなり大きくなる。

3.2 F₂ 系レーザー

F₂ + H₂ 系は、SF₆ + H₂ 系と異って混合しただけで激しく反応する。この反応は酸素 O₂ によってある程度おくれさせることができ、最近に至って F₂ + H₂ 系を使ってくり返しパルス発振および電子線照射による巨大パルス発振ができるようになった。H₂ + F₂ 系レーザー出力の最大値は、サンディナ研究所の R. A. Gerber ら¹⁴⁾ によるもので 4.2 KJ/パルスの報告がある。F₂ 分子は解離し安い。



F 原子は、水素と反応し



H 原子を生じ、H 原子は F₂ 分子と反応し



発熱量から前者を cold reaction, 後者を hot reaction ということもある。これらの連鎖反応のため F₂ + H₂ 系ではレーザーパルスの中が長くなっていくのが特長である。

F₂ + H₂ 系のもうひとつの特長は、紫外線によって反応が開始されることである。光による HF レーザーは、効率は悪いが、反応のメカニズムが解析できることが利点である。

1) 光開始による H₂ + F₂ レーザー

H₂ + F₂ 系は混合しただけで反応してしまうので、ヘリウム等で 40~60 倍に希釈して使用する。実際はこれでも不十分で 100 倍程度に希釈することが望ましい。全圧は 50~200 torr である。開始に使用するフラッシュランプは、500~1000 J 程度が多い。

フラッシュランプとレーザーパルス出力の関係は、たとえば、図 3.2-1 のようになる¹⁵⁾。レー

ザーパルス中は、フラッシュランプより長くなっている。

S. N. Suchard¹⁶⁾の一連の報告によれば、 F_2 分子のフラッシュによる解離は、1000 J, 20 μ Sのフラッシュで約1.2%であり開始効率はあまりよくない。フラッシュランプの容量を大きくするとフラッシュの時間巾が大きくなり、長いパルスにより反応は定常状態に近づいてくる。

通常 $F_2 + H_2$ 系では、 $F_2 : H_2 : He = 1 : 1 : 60$ 程度に希釈して使うが、この場合でも、全圧100 torr程度ではレーザー管に気体が入る前に10%の F_2 が反応してしまう¹⁷⁾。すなわち、レーザー管の反応前の組成は、 $F_2 : H_2 : HF : He = 0.9 : 0.9 : 0.2 : 60$ になっているが、この発振スペクトルをみると、 $P_1 \rightarrow 0$ bandが非常に弱くなっている。さらに圧を上げて100 torr以上にすると $P_1 \rightarrow 0$ は発振しなくなってしまう。これは、はじめから基底状態のHFが多量に存在するためであると解釈されている。

$H_2 + F_2$ の反応においてH原子による"hot"な反応 $H + F_2 \rightarrow HF + F$ が起っていることは、弱いながら $P_0 \rightarrow 5$, $P_4 \rightarrow 3$ 等の発振が認められることから証明される。S. N. Suchard¹⁸⁾は共振率のQを高くすることによって $P_0 \rightarrow 5$, $P_4 \rightarrow 3$ の発振を測定している。

キセノンフラッシュ照射による $H_2 + F_2$ 系レーザーについては、フッ素の解離効率がわかれば、反応速度式を解いてレーザー出力および各々の反応中間体等の濃度変化を計算することができる。

代表的な計算例が、L. D. Hess¹⁵⁾およびS. N. Suchard¹⁹⁾によって報告されている。

L. D. Hessによれば、 $H_2 + F_2$ 反応中の F_2 , H_2 , F , H , $HF(v=n)$, $HF(v=0)$ の濃度および反応系の温度は、図3.2-2のように計算された。フラッシュランプの放電エネルギーは、630 J (7.5 μ F/13 KV)であり、このときの F_2 の解離は、0.5~1.0%である。誘導放出の効果は、計算にとり入れられていない。振動励起状態の $HF(v=n)$ の生成と実際のレーザー出力は対応していることがわかった。しかしながらhot reactionである $H + F_2 \rightarrow HF + F$ による $P_4 \rightarrow 3$, $P_5 \rightarrow 4$, …………… $P_8 \rightarrow 7$ の出力(3.04 μ 以上の波長部分)は、全出力の7%しかないことが測定され、計算との差が大きいことがわかった。L. D. Hessの $H_2 + F_2$ 系レーザーにおいては、利得(gain)は、3%/cmで、化学効率は、1%であった。

S. N. Suchardらもフッ素をヘリウムで20倍から40倍に希釈した $H_2 + F_2$ 系レーザーについて計算と実験を比較している。結果は、水素濃度がフッ素の10分の1以下のところでは比較的対応がよかったが、水素濃度が大きくなって $H_2 / F_2 > 0.1$ になってくると、不一致が見られた。計算では、水素濃度を増加すると、レーザー出力は増加するはずであったが実験では出力は、少しずつ減少している。水素による $HF(v=n)$ の振動緩和を予想して、緩和速度を変えてみて、実験データの3倍まで変えてみたが、実験値程に出力が減少するような計算結果はでてこなかった。他のパラメーターをかえても出力減少の説明はできなかつたので、S. N. Suchardらは、レーザー管の軸方向以外に発振がおこっていると予想して、レーザー管の長さを種々に変えてみて出力を測定した。レーザー管の長さを53.3 cmから20分の1の2.5 cmにしたときはじめて水素の濃度の増加につれて単調にレーザー出力が増加するようになった。これを図3.2-3に示す。

結論として水素濃度が大きくなると利得も大きくなっていくのであるが、軸方向以外の発振も起るようになってきて、エネルギーの損失が増加することになる。

これをふせぐには、レーザー管壁の反射をなくしたりミラーの反射率を下げたりむしろ凸面鏡を使うなどの方法があるがこれらについては、報告者は、述べていない。

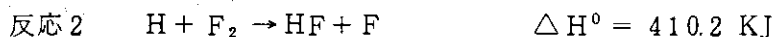
2) 放電法による $H_2 + F_2$ 系レーザー

SF_6 系の場合と同じく電極の型としては、TE型ではピン電極を使うものとロゴスキー型電極を使うものがある。まづ J. V. Parker および R. R. Stephens によって報告された後者の場合について述べる²⁰⁾。装置は、図 3.2-4 のようである。レーザー管の大きさは、箱型で $1.0 \times 0.8 \times 15 \text{ cm}^3$ の小さなものである。放電は、 $0.02 \sim 0.001 \mu F / 5 \text{ KV}$, $1 \mu \text{ sec}$ のパルスである。ガスの組成は、 $F_2 : H_2 : He : O_2 = 1 : 1 : 10 : 0.06$ で全圧 120 torr であり、電極間を 8 m/sec で流す。出力は、パルス当り 6 mJ , パルス巾は $6 \mu \text{ sec}$ である。図 3.2-5 に出力を示す。効率は、電氣的効率 101% , 化学的効率 1% である。次にピン電極を使った R. L. Kerber の報告²¹⁾ について述べる。レーザー管は、内径 25 mm , 長さ 1300 mm でテフロン製である。ピンの数は 180 である。放電は、パルスであり各々 $250, 500, 900 \text{ pF} / 15 \sim 40 \text{ KV}$ である。出力パルスは、入力パルスが、 $333 \text{ pF} / 25 \text{ KV}$ のとき 0.50 J である。この場合のガスの組成は、 $F_2 : H_2 : He : O_2 = 1 : 0.23 : 12 : 0.08$ で全圧 240 torr である。電氣的効率は 144% である。つぎに、ガスの組成をかえた場合の出力の変化は、図 3.2-6 のようになる。出力の最大値があるのは、フッ素過剰の F_2 / H_2 の近くである。これは、キセノンフラッシュの場合とあまり変わらない。

R. L. Kerber らは、別報²²⁾ で、コンピューターを使って、反応のモデル計算を行っている。彼等は、誘導放出の効果を計算にとり入れてより精密化している。

フラッシュの場合と異って放電中の反応は、わからないので、放電によりフッ素の解離のみが起り、他の反応は起らないとして計算している。放電時間はきわめて短いと仮定して、放電直後のガスの組成を $F_2 : H_2 : F : Ar = 1 : 1 : 0.1 : 50$, 全圧 1.207 atm 温度 300 K としたときの、反応中の F_2, H_2, F, H の各々の濃度変化は図 3.2-7 のようになる。はじめに F の濃度は、反応 $H + F_2 \rightarrow F + HF$ によってふたたび増加する。このときの $\nu = 2 \rightarrow 1$ band の Pumping (activation), deactivation および レーザー出力の様子は、図 3.2-8 のようになる。この図から見ると、振動エネルギーのレーザー光への変換はかなりよいようである。しかしながら放電法においては、通常化学的効率は、 1% であり、計算と実験値の差は、非常に大きいことになる。

$H_2 + F_2$ レーザーの出力の理論値は、詳しくは次のようになる。



反応 1 で 94.6 KJ が HF の振動エネルギーになり、反応 2 では 180 KJ が HF の振動エネルギーになるので、 HF の生成エネルギーのうち 50.7% が HF の振動エネルギーになる。他のガス成分による HF の脱活性化を考慮に入れても 20.6% がレーザー光に変換できるはずである。 HF レーザーの最大効率は、まだ達成されていない。

3) 電子線照射による $H_2 + F_2$ 系レーザー

最近電子線照射による HF レーザーに関する報告が多くなってきつつあるが、大部分が、短い報告 (Letter) であり、また照射する電子線のエネルギーが 100 KeV から 2 MeV まで多種あり概略を知るだけである。

大気圧の $H_2 + F_2$ 混合気体を爆発させずに保つには (1)液体窒素による冷却 (2)フッ素にあらかじめ酸素を加えてから水素と混合する 2 つの方法がある。

(1)の例として V. F. Zharov らの報告²³⁾がある。装置の略図は、図 3.2-9 のようである。レーザー管の長さは 5 cm 断面は $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ で非常に小さいものである。電子線加速器の出力は、2 MeV、パルス巾 $5 \times 10^{-8} \text{ sec}$ 、4 KA である。レーザー管は底部から図のように、液体窒素で 150-100 K に冷却されている。この温度では、 $\text{F}_2 + \text{H}_2$ 混合気体は約 600 torr まで安定である。圧力がそれ以上では、電子線照射で爆発が起る。レーザー出力パルスは、20 μsec で、電子線入力 1.5-1.8 倍である。なおレーザー管への電子線入力、加速器の出力の 30% である。このように電子線による方法は、小型で出力が大きいのが特徴である。

(2)の方法によるものの例として、J. A. Mangano ら²⁴⁾の報告について述べる。装置については図は報告されていないが、レーザー管は、径 2.3 cm 長さ 25 cm、全体積 104 cm^3 の小型のものである。電子線加速器は、140 KeV、20 A/cm²、パルス巾 200 ns、照射面積 $10 \times 25 \text{ cm}^2$ で、電子線エネルギーは比較的小さい。照射ガスの最適混合化は、 $\text{H}_2 : \text{F}_2 : \text{He} : \text{O}_2 = 0.08 : 0.30 : 0.61 : 0.01$ で、全体は 1 気圧である。なおレーザー管は、反応ガスによる加圧 ($\leq 15 \text{ atm}$) に耐えるようにファイバークラスの I ビームで強化されている。共振系は、曲率半径 2.73 m の銅鏡ともう一方は、サファイアの平板で 90% 出力のものである。

レーザー出力は、上のガス組成のもとで最大でパルス巾 2 μsec 、51 J/l である。電氣的効率 875% である。化学的効率は、1 パルスですべての H_2 が反応したとすると、反応エネルギー $\Delta H^\circ = -544 \text{ KJ/mol}$ であり、2.8% である。

最近 N. R. Greiner ら²⁵⁾ (ロスアラモス研究所) によって報告された大出力 $\text{H}_2 + \text{F}_2$ 系レーザーがある。装置は、 SF_6 系レーザーについて示した図 3.1-10 のものと同様である。加速器も同じものを使っている。加速器の出力は、2 MeV、70 ns、4500 J で、照射ビーム径は 7.5 cm であり、電子ビームはレーザー管の一方の軸方向から照射される。レーザー管は、長さ 167.3 cm 径 14.92 cm である。照射ガスの組成は、 F_2 360 torr、 O_2 140 torr、 H_2 100 torr、 SF_6 100 torr である。結果は、パルス出力 2360 J、35 nsec を得ている。レーザー管中のガスに、照射されるエネルギーは、カロリメトリーで $1310 \pm 260 \text{ J}$ と測定されているので、電氣的効率は、180% となる。化学的効率については水素 H_2 が、1 パルスで全部反応するとして 3.3% である。以上のように電子線照射法は、小型で大出力を得ることができる。上の場合レーザー体積当りの出力は、96 J/l に達する。また化学的効率が、放電法の約 1% より大きくなってきているのが注目される。その他、R. Hofland ら²⁶⁾ は 400 KeV、50 ns のパルス電子照射で最大化学効率 6.3% を得ている。これらの効率の増加が何によるものか明らかになれば、高効率、大出力 HF レーザーが可能になると思われる。

さらに、最近 R. A. Gerber ら¹⁴⁾ によって SF_6 系とほぼ同じ装置を使って $\text{F}_2 : \text{O}_2 : \text{H}_2 = 1 : 0.3 : 0.25$ 、700 torr に SF_6 100 torr を加えたガスを照射し、最大出力 4.2 KJ のパルスを得たという報告が出された。 SF_6 系レーザー装置との相異は、 $\text{F}_2 + \text{H}_2$ の反応によってレーザー管の内圧が増加するため、レーザー管に、破裂ハク (rupture foil) をつけてあることである。図 3.2-10 にレーザー出力パルスの例を示す。電子線照射が終らないうちに、レーザーパルスは停止してしまっている点について検討が必要であると思われる。 SF_6 100 torr を加えることによって出力は約 1 KJ 増加する。これは SF_6 が、ガス中への照射エネルギーの蓄積を増すためである。

水素の分圧を増すと図 3.2-11 のように、出力は頭打ちになってくる。理論上からは増加するは

ずであるが反対の結果になったことについて、R. A. Gerber らは、ひとつの原因は、(1) parasitic oscillation もうひとつは (2) $[F_2] / [H_2] \leq 2 \sim 4$ の範囲で $F + H_2 \rightarrow HF + H$ の反応速度は $H + F_2 \rightarrow HF + F$ の反応速度の3倍であるが、全反応速度は後者の反応が律速となり水素 H_2 の濃度が増加しても増加しないというふたつの原因を考察している。

レーザー出力の効率については、図 3.2-12 のように電氣的効率と化学的効率については、逆の相関が得られている。これについてのひとつの解釈は、L. D. Hess によって推定されたように¹⁵⁾、レーザー発振には、反応 $F + H_2 \rightarrow HF + F$ (cold reaction) が有効であって、反応 $H + F_2 \rightarrow HF + F$ (hot reaction) は、レーザー出力への寄与は少いとすると、わかり安いが今後の研究が必要である。

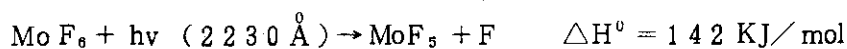
4) 連続型 $H_2 + F_2$ レーザー

フッ素分子 F_2 は解離し安いので、アーク、マイクロ波 shock wave で解離できる。J. R. Airey ら²⁷⁾ は、shock tube を使ってF原子を発生させ、反応 $F + HCl \rightarrow HF + Cl$ によって励起HFを発生し連続HFレーザーを得ている。T. A. Cool は²⁸⁾、NO ガスを使って反応 $F_2 + NO \rightarrow F + NOF$ によりF原子を発生させ、HFレーザーを製作している。これらの方法は、超音速流ガスを使って共振系(ミラー間)を通過する時間を $30 \mu\text{sec}$ (これはパルス $H_2 + F_2$ レーザーの発振時間と同程度)にしている。このような連続レーザーの製作は、超音速流についての基礎研究がないと難しいので、ここでは省略する。

3.3 MoF_6 , WF_6 , および UF_6 系レーザー

MoF_6 , WF_6 , UF_6 は、水素と混合しても常温では、すぐに爆発することはないので、取扱いは、フッ素ガス₂よりは容易である。腐食性については、不純物のHFを除去した MoF_6 は、ガラスで取扱い得るし、 WF_6 , UF_6 は、石英で取扱い可能である程度である。これらの六フッ化物は、 SF_6 と異って紫外線照射によって解離する。キセノンフラッシュランプ開始によるHFレーザーは、古く、G. C. Pimentel ら²⁹⁾ および K. L. Kompa ら³⁰⁾ によって $UF_6 + H_2$, $WF_6 + H_2$ について報告されている。 UF_6 系レーザーについての Pimentel らの報告は歴史的価値のあるものであるが、ここでは、比較的新しい、L. P. Hess³¹⁾ によって解析された $MoF_6 + H_2 + F_2$ 系レーザーについて紹介することにする。

MoF_6 は光によって次のように解離する。



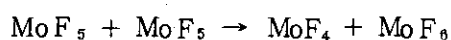
また生成したF原子は、水素 H_2 と反応し



H原子を生成し、H原子は



のように反応する。 MoF_5 は、



の反応で MoF_4 となる。

MoF_6 系の特徴は、反応が連鎖反応とならないため、 MoF_6 の光による解離効率はよいが、レーザー出力は大きくならないところにある。

$F_2 + H_2$ 系に MoF_6 を加えると出力の増加とパルス巾の減少が得られる。図 3.3-1 はその様子を示したものである。レーザー管は石英製で、径 1 cm, 長さ 112 cm である。キセノンフラッシュランプは 630 J (7.5 μ F/13 KV) である。フッ素 F_2 は、 MoF_6 にくらべて解離効率が悪い。フラッシュの終わった点までで、 MoF_6 の解離率は、0.15 であり、 F_2 の解離率は 0.0075 である。

$F_2 + H_2 + MoF_6$ 系について反応中の H_2 , F_2 , MoF_6 , F , H , HF ($v = 1, 2, 3, \dots, 8$), HF ($v = 0$) の各々の濃度変化を計算したのが図 3.3-2 である。 MoF_6 の大部分は、反応しないで残っているが、 F_2 と H_2 は連鎖反応で反応してしまうことがわかる。レーザー出力の最大値は、 $H_2 : F_2 : MoF_6 : He = 1 : 1 : 0.25 : 40$, 全圧 600 torr のとき得られ 66 mJ である。レーザー管の体積は 20 cm³ であるので単位体積当りの出力は、3.3 J/l である。化学的効率は、 MoF_6 を加えないときは 0.2% であり MoF_6 を加えたときは 0.8% である。

化学的効率については、 $MoF_6 + H_2$ 系の方が大きく、最大値 12% を得ている。これについては、報告者の方では、議論をしていない。 $MoF_6 + H_2$ 系では、系の温度増加がほとんどないのにくらべて $F_2 + H_2 + MoF_6$ 系では温度が 1000°C まで上るのが効率を悪くする原因かもしれない。また化学効率は、フラッシュにより最初に解離した F 原子の数と相関があるとも考えられ興味ある結果である。

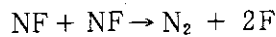
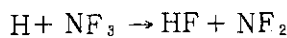
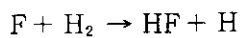
以上は、 MoF_6 の高解離と F_2 の連鎖反応を結びつけて、出力を高める面白い方法である。

3.4 NF_3 , N_2F_4 系レーザー

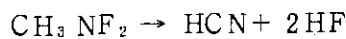
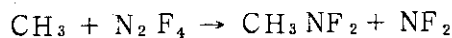
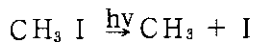
NF_3 , N_2F_4 は室温では安定で腐食性はなく、また分解してもレーザー管窓などを汚染することはない。分解する場合 F 原子の他に NF_2 ラジカルを生じる。



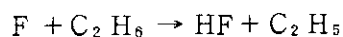
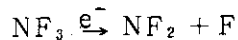
NF_2 と結合した化合物は分解し安く爆発に移行し安い。たとえば NF_3 と水素の反応では³²⁾,

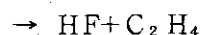
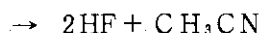
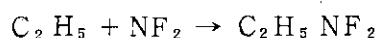
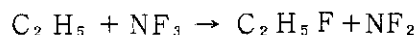


のように反応し生成した HNF_2 は分解し安い。G. C. Pimentel ら³³⁾ による脱離反応 (elimination reaction) を利用した HF レーザーも N_2F_4 の反応を利用したものである。



NF_3 とエタン C_2H_6 との反応では、





N_2F_4 は、N-N 結合が弱く紫外線でも分解し NF_2 ラジカルを生じるので、キセノンフラッシュ開始レーザーがつくられている³⁵⁾。

水素または炭化水素を使わない系たとえば、 $\text{NF}_3 + \text{HCl}$ 、 $\text{NF}_3 + \text{HBr}$ 、 $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{HBr}$ などは、爆発の心配はない。 $\text{NF}_3 + \text{HBr}$ 、 $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{HBr}$ 系では、 $\text{NF}_3 + \text{H}_2$ 系と同程度のレーザー出力が得られている³⁶⁾。

放電法による NF_3 系レーザーについては、ローレンスリバモアの R. K. Pearson らによって報告されている³²⁾。

装置の略図は、図 3.4-1 のようである。フロントミラーとして BaF_2 板 (8% 反射) が使われている。レーザー管は、テフロン製で 50 cm 長であり、電極間は、1.52 cm で 50 個のピン電極がついている。放電入力は、6 J (抵抗なしの場合) 70 ns のパルスである。

$\text{NF}_3/\text{H}_2 > 1$ の範囲で低圧 (10 torr) の場合は、レーザー発振が見られる。圧が高くなるにしたがって、放電によりレーザー発振はするがその後爆発を起すようになる。爆発が起るようになっても圧力とレーザー出力の関係は変化がなく圧が上るとレーザー出力も上る。

爆発が起らない場合は、一度放電したガスをもう一度使うことができる。ただし、出力は低下する。それを図 3.4-2 に示す。低下した部分は、 $\text{P}_1 \rightarrow 0$ であると推定される。前の放電による反応で $\text{HF} (v=0)$ が残っているためと考えられる。

$\text{NF}_3 + \text{H}_2$ 系の出力は、この装置では、比較的小さく $1.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ である。また電氣的効率 0.2% と低い。

R. K. Pearson らは、 NF_3 と他の化合物との組合せについても報告³⁷⁾ している。水素および炭化水素との組合せのとき出力が大きくなる。 NF_3 との反応エネルギーが大きいと考えられる GeH_4 、 SbH_3 、 B_2H_6 などでは、レーザー出力が小さいのは意外である。

電子線による $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{H}_2$ 系レーザーについて、同じローレンスリバモアの D. W. Gregg ら³⁸⁾ のグループによって報告されている。電子線は 1.4 MeV、400 J/パルス 50 nsec であり、 $1 \text{ g}/\text{cm}^2$ の飛程である。レーザー管は、きわめて小さく 径 2 cm、長さ 4 cm である。図 3.4-3 に $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{H}_2$ (1:2) 100 torr の出力パルスを示す。パルスは 20 ns の 2 つのパルスより成るがこれらの帰属については述べられていない。フラッシュランプによる発振と比較すると、電子線照射法では、より低い P 枝 (J が小) での発振がおこっていることがわかり、表 3.4-1 に示すように回転温度の低い状態で発振がおこっていることがわかる。このことは、G. C. Pimentel らの等利得法や零利得法の結果から系の温度の低い状態で発振がおこっているということになる。

$\text{NF}_3 + \text{H}_2$ 系や $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{H}_2$ 系のように熱爆発をおこし安い系では電子線照射法が効果を上げるものと期待される。

3.5 フッ化ハロゲン系レーザー

フッ化ハロゲン ClF , ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , IF_3 , IF_5 , IF_7 等は、分解の活性化エネルギーが小さく、低温で連鎖反応が進むのが特徴である。また光によっても分解する。腐食性については、各々安定度に差があるが、ガラスでなく、石英容器を使った方がよい。キセノンフラッシュランプ照射によるレーザーが K. L. Kompa らおよび G. C. Pimentel らによって発表されている。

K. L. Kompa らは、 $\text{IF}_5 + \text{H}_2$ 系レーザーについて報告している³⁹⁾。レーザー管は、石英製で径 1.2 cm, 長さ 30 cm であり、キセノンフラッシュは、1600 J である。ガスは、 $\text{IF}_5 : \text{H}_2 = 13 \text{ mmHg} : 13 \text{ mmHg}$ である。出力パルスの形は、図 3.5-1 のようである。スペクトルは、 $\text{P}_6 \rightarrow 5$, $\text{P}_5 \rightarrow 4$ をふくみ、連鎖反応が起っていることが確認されている。

G. C. Pimentel は、同じくキセノンフラッシュによる方法で、 ClF , $\text{ClF}_3 + \text{H}_2$, CH_4 系のレーザー発振について報告⁴⁰⁾している。ガスの組成は、 ClF (または ClF_3) : H_2 (または CH_4) : $\text{Ar} = 1 : 1 : 20$ であり、出力最大値は、全圧 200 torr のときであった。出力の絶対値についての報告はない。

なお、この実験においては、フッ素化ハロゲンは、グリースと反応するので Kel-F のグリースおよび、テフロンストップコックを使っている。

電子線照射による $\text{IF}_7 + \text{H}_2$ 系レーザーがローレンスリバモアの Y. L. Pan らによって報告されている⁴¹⁾。電子線加速器 (Febetron 706) は、500 KeV, 3 nsec, 12 J の出力をもっているが、レーザー発振部分は、箱型の $1.5 \times 1.0 \times 1.0 \text{ cm}^3$ のきわめて小さなもので、電子線の大部分は通過してしまう。パルス発振のスペクトルは、図 3.5-2 のようである。このときのガスの組成は、 $\text{IF}_7 / \text{H}_2 = 1 : 3$ である。パルスにはピークが 3 個あるが、カスケード発振を示している。ただしそれらの帰属については、述べられてはいない。

3.6 その他の HF レーザー

フッ素をふくむ化合物として希ガスのフッ化物 (XeF_4 など)⁴²⁾, SbF_5 ⁴²⁾, F_2O ⁴³⁾ などを使うことができる。

図 3.6-1 に $\text{F}_2\text{O} + \text{H}_2$ 系レーザーのパルスを示す。フラッシュランプよりレーザーパルスの方が短いのは、 H_2O による HF ($v=n$) の緩和によるものと考えられる。

その他の型のレーザーとして、G. C. Pimentel らの報告した、脱離反応によって生成した HF による発振がある⁴⁴⁾ ⁴⁵⁾。また励起された N_2 分子との衝突による方法もある。その他に第 2 章で述べたような Non Chemical な方法がある。

- (1) T.V. Jacobson and G.H. Kimball, IEEE J. Quan. Electronics QE-9, 173-181 (1973).
- (2) H. Pumer and K.L. Kompa, Appl. Phys. Lett., 22, 319-320 (1973).
- (3) T.V. Deutch, IEEE J. Quan. Electronics, QE-10, 84-86 (1974).
- (4) C.R. Jones, Appl. Phys. Lett., 22, 653-655 (1973).
- (5) W.H. Beattie, G.P. Arnold and R.G. Wenzel, Chem. Phys. Lett., 16, 164-168 (1972).
- (6) T.V. Jacobson and G.H. Kimbell, Chem. Phys. Lett., 8, 309-311 (1971).
- (7) D.L. Spencer, H. Mirels, T.A. Jacobs and R.W.E. Gross, Appl. Phys. Lett., 16, 235-237.
- (8) R.A. Chodzko, D.J. Spencer and H. Mirels, IEEE J. Quan. Electronics, QE-9, 550-553 (1973).
- (9) R.W.F. Gross and F. Wesner, Appl. Phys. Lett., 23, 559-561 (1973).
- (10) C.P. Robinson, R.J. Jensen and A. Kolb, IEEE J. Quan. Electronics, QE-9 963 (1973).
- (11) R.A. Gerber and E.L. Patterson, IEEE J. Quan. Electronics, QE-10, 333-337 (1974).
- (12) E.L. Patterson and R.A. Gerber, IEEE J. Quan. Electronics, QE-11, 642-648 (1975).
- (13) K.G. Anlauf, P.H. Dawson and J.A. Herman, J. Chem. Phys., 58, 5354-5357 (1973).
- (14) R.A. Gerber and E.L. Patterson, J. Appl. Phys., 47, 3524-3529 (1976).
- (15) L.D. Hess, J. Chem., Phys. 55, 2466-2473 (1971).
- (16) S.N. Suchard and D.G. Sutton, IEEE J. Quan. Electronics, QE-10, 490-493 (1974).
- (17) S.N. Suchard, R.W.F. Gross and J.S. Whittier, Appl. Phys. Lett., 19, 411-413 (1971).
- (18) S.N. Suchard, Appl. Phys. Lett., 23, 68-70 (1973).
- (19) S.N. Suchard, R.L. Kerber, G. Emanuel and J.S. Whitter, J. Chem. Phys., 57, 5065-5075 (1972).
- (20) J.V. Parker and R.R. Stephens, Appl. Phys. Lett., 22, 450-452 (1973).
- (21) J.S. Whittier and R.L. Kerber, IEEE J. Quan. Electronics, QE-10, 844-847 (1974).
- (22) R.L. Kerber, G. Emanuel and J.S. Whittier, Appl. Optics, 11, 1112-1123 (1972).
- (23) V.F. Zharov, V.K. Malinovskii, Yu. S. Neganov and G.M. Chumak, JETP Lett., 16, 154-156 (1972). ZhETF Pis. Red. 16, 219-222 (1972).

- (24) J.A. Mangano, R.L. Limpacher, J.D. Daugherty and F. Russell, Appl. Phys. Lett., 27, 293-295 (1975).
- (25) N.R. Greiner and L.S. Blair, IEEE J. Quan. Electronics, QE-10, 780 (1974).
- (26) R. Hoffland, A. Ching, M.L. Lundquist and J.S. Whittier, IEEE J. Quan. Electronics, QE-10, 781 (1974).
- (27) J.R. Airey and S.F. McKay, Appl. Phys. Lett., 15, 401-403 (1969).
- (28) J.A. Cool, IEEE J. Quan. Electronics, QE-9, 72-82 (1973).
- (29) K.L. Kompa, J.H. Parker and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 49, 4257-4264 (1968).
- (30) K.L. Kompa and J. Wanner, Chem. Phys. Lett., 12, 560-563 (1972).
- (31) L.D. Hess, J. Appl. Phys. 43, 1157-1160 (1972).
- (32) R.K. Pearson, J.O. Cowles, G.L. Hermann, K.J. Pettipiece and D.W. Gregg, IEEE J. Quan. Electronics, QE-9, 723-730 (1973).
- (33) T.D. Padrick and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 54 No.2 720-723 (1971).
- (34) M.C. Lin, J. Phys. Chem., 75, 284-286 (1971).
- (35) L.E. Brus and M.C. Lin, J. Phys. Chem., 75, 2546-2550 (1971).
- (36) W.H. Green and M.C. Lin, IEEE J. Quan. Electronics, QE-7, 98-101 (1971).
- (37) R.K. Pearson, J.O. Cowles, G.L. Hermann, D.W. Gregg and J.R. Creighton, IEEE J. Quan. Electronics, QE-9, 879-889 (1973).
- (38) D.W. Gregg, B. Krawetz, R.K. Pearson, B.R. Schleicher, S.J. Thomas, E.B. Huss, K.J. Pettipiece, J.R. Creighton, R.E. Niver and Y.L. Pan, Chem. Phys. Lett., 8, 609-611 (1971).
- (39) P. Gensel, K.L. Kompa and J. Wanner, Chem. Phys. Lett., 5, 170-180 (1970).
- (40) O.D. Krogh and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 56, 969-975 (1972).
- (41) Y.L. Pan, C.E. Turner Jr and K.J. Pettipiece, Chem. Phys. Lett., 10, 577-579.
- (42) K.L. Kompa, P. Gensel and J. Wanner, Chem. Phys. Lett., 3, 210-212 (1969).
- (43) R.W.F. Gross, N. Cohen and T.A. Jacobs, J. Chem. Phys., 48, 3821-3822 (1968).
- (44) M.J. Berry and G.C. Pimentel, IEEE J. Quan. Electronics, QE-6, 176-177 (1970).
- (45) R.G. Shortridge and M.C. Lin, IEEE J. Quan. Electronics, QE-10, 873-879 (1974).

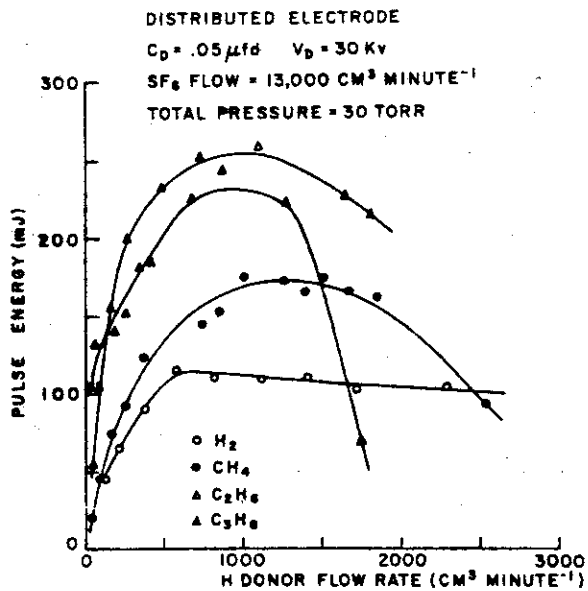


図 3.1-1 H 供与体を変えた場合のレーザーパルスエネルギーの変化。
 ログスキー型電極の場合¹⁾

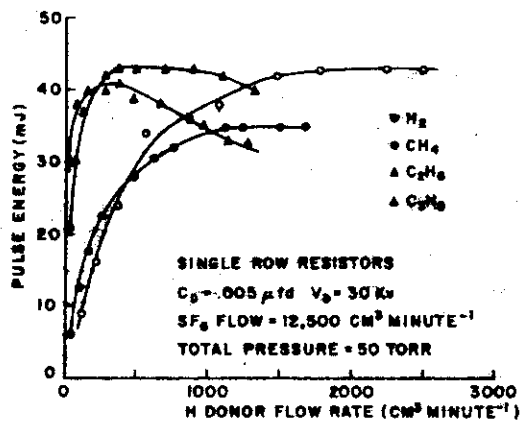


図 3.1-2 前図と同様。抵抗体付の単列ピン電極の場合¹⁾

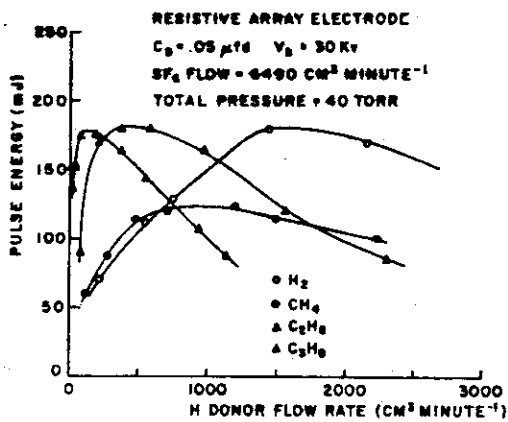


図 3.1-3 前図と同様。チドリ型配列ピン電極の場合¹⁾

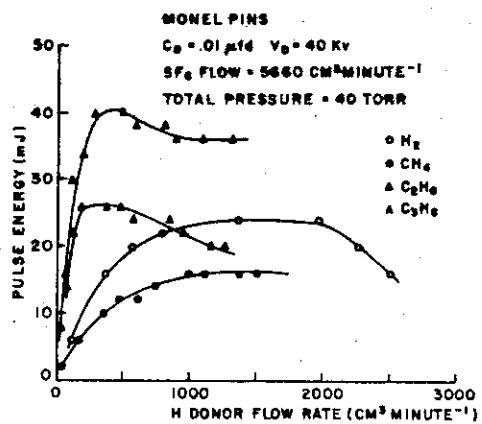


図 3.1-4 前図と同様。モネルピン電極を使った場合¹⁾

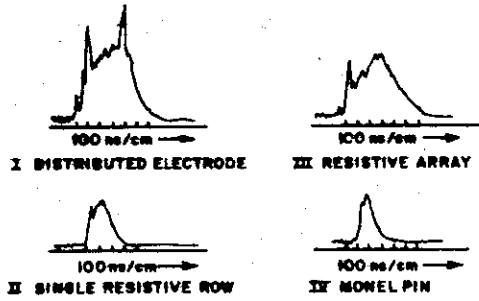


図 3.1-5 各電極毎のパルスの形¹⁾

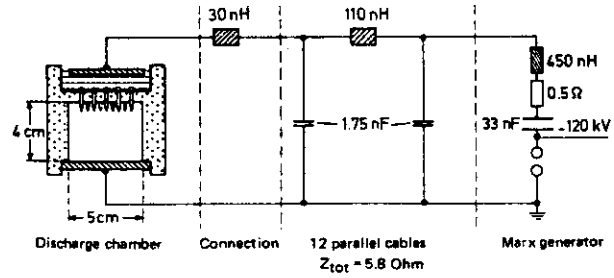


図 3.1-6 TE型レーザー²⁾

ピン電極の上部には、抵抗および電極の冷却用として、硫酸銅水溶液を使用。

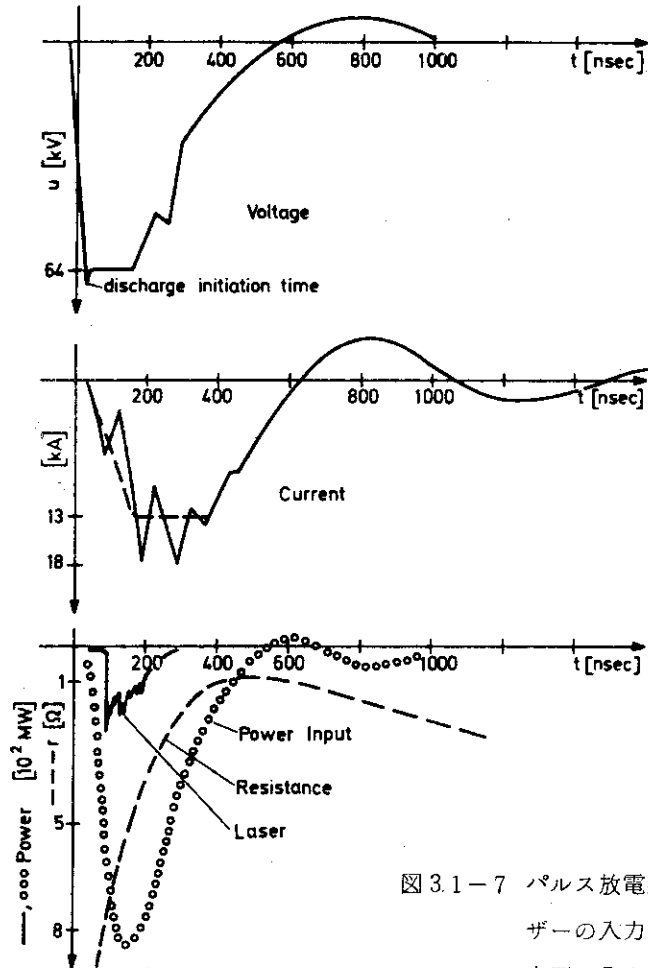


図 3.1-7 パルス放電型 10 J HFレーザーの入力と出力²⁾

上図 入力電圧, 中図 入力電流, 下図 レーザー出力, 入力電力および抵抗 (出力と入力と同じ目盛 (MW) でプロット。レーザー管中のガス組成: 144 torr SF + 6 torr H₂。

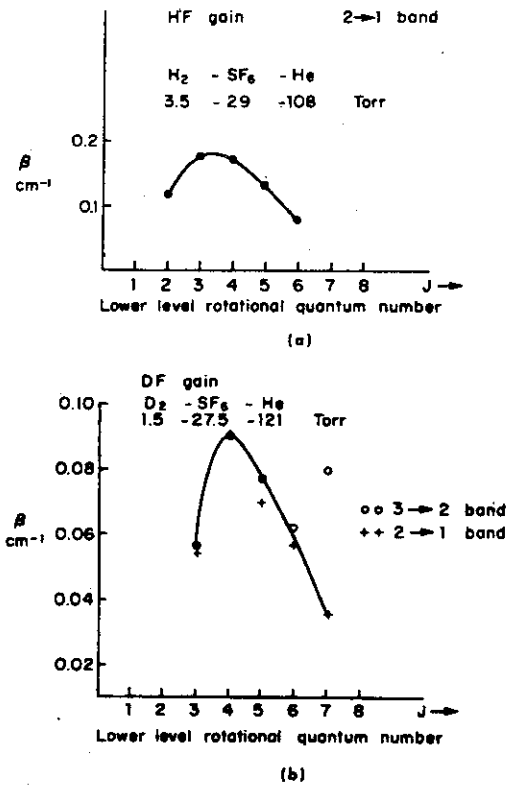


図 3.1-8 HFレーザーの利得 β (a), およびDFレーザーの利得(b)³⁾
 利得 β の定義: $I = I_0 e^{\beta l}$
 ただし I_0 , I はそれぞれレーザー管への入射光および出射光強度, l はレーザー管の長さ。

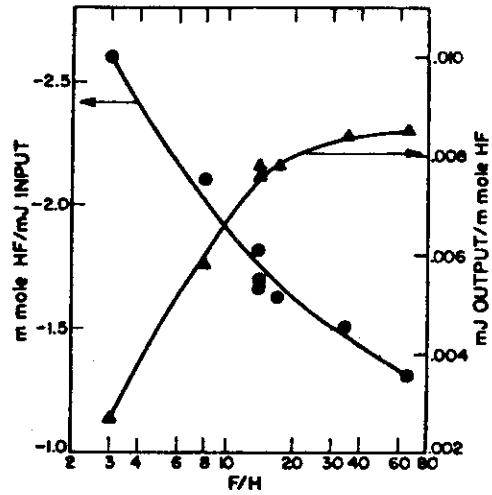


図 3.1-9 F/H 比とHF生成量および生成HF当りのレーザー出力の関係⁵⁾

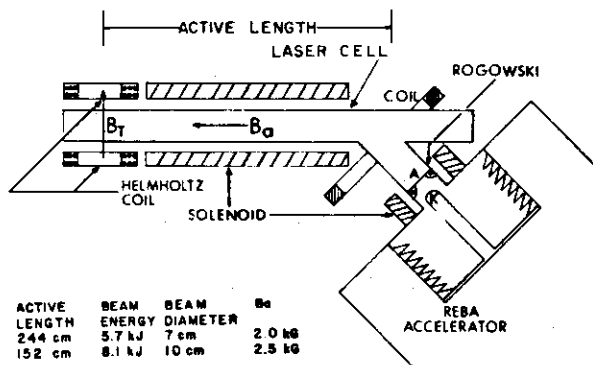


図 3.1-10 電子線照射レーザー発振装置略図¹²⁾
 ログスキー (Rogowski) は、エレクトロンビーム電流測定用の Rogowski coil のこと。

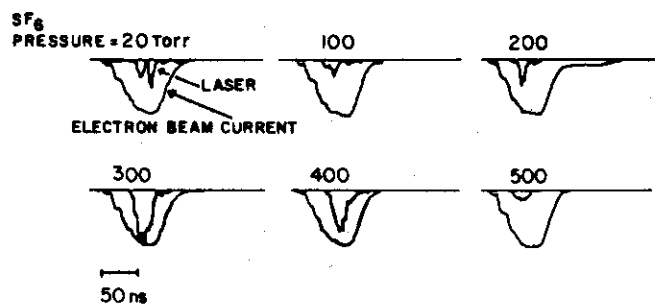


図 3.1-11 ガス圧によるレーザーパルス形の変化¹²⁾
 C_2H_6 / SF_6 比: 0.10

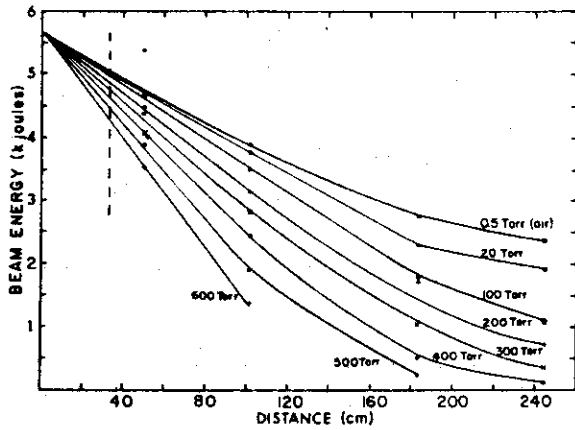


図 3.1-12 レーザー管内における電子線の減衰のガス圧依存性¹²⁾。測定には 244 cm 長さのレーザー管使用。

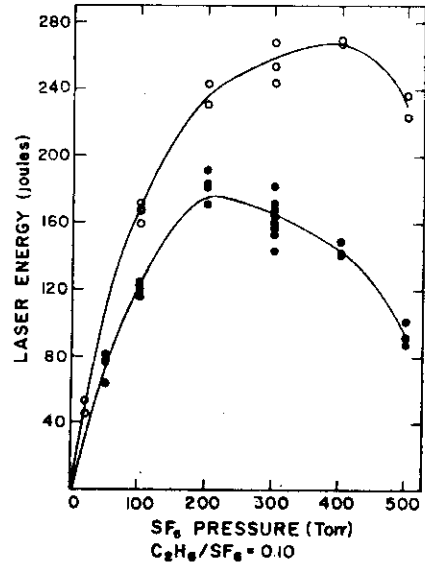


図 3.1-13 レーザー出力の SF6 圧力依存性¹²⁾

C₂H₆/SF₆ 比: 0.10, ●印: 長い方 (244 cm) のレーザー管, ○印: 短い方のレーザー管 (152 cm) 使用。ミラーは, 図 3.1-10 レーザー管の右端に。

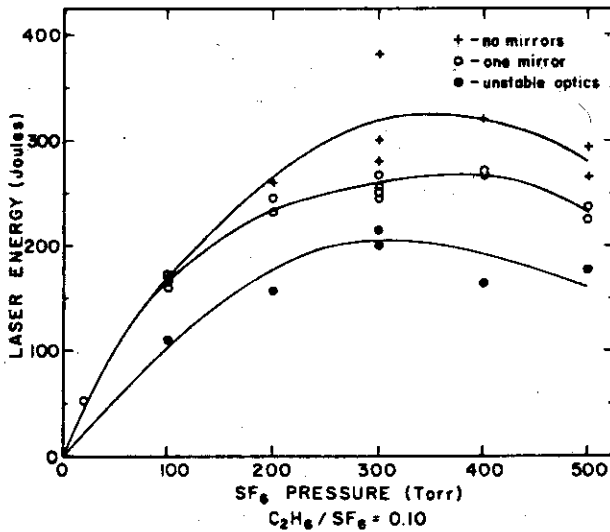


図 3.1-14 ミラーをかえた場合のレーザー出力¹²⁾

+印は, ミラーをつけない場合, ○印: 一方 (右端) にミラーをつけた場合, ●印: 一方 (右端) に部分ミラー (円環状ミラー) をつけた場合。測定には短い方の管 (152 cm) を使用。

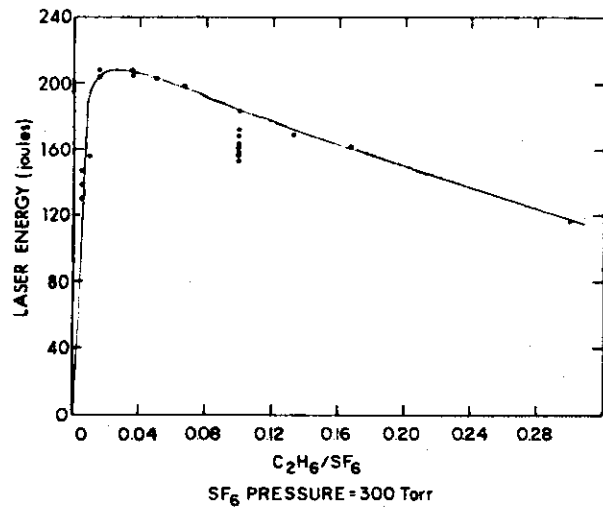


図 3.1-15 レーザー出力の C₂H₆ / SF₆ 比依存性¹²⁾

SF₆ 分圧: 300 torr 一定, 測定には長い方のレーザー管 (244 cm) 使用。

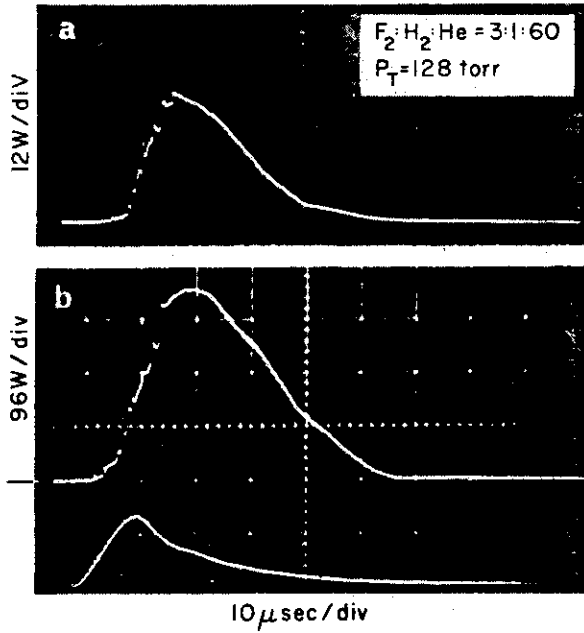


図 3.2-1 Xe フラッシュランプによる HF レーザー¹⁵⁾

$F_2 : H_2 : He = 3 : 1 : 60$,
全圧 128 torr (a) OCLI 3.04
μカットオフフィルターを通
した出力パルス, (b) フィルタ
ーを用いないときのものとの出
力パルス (上), フラッシュ
光のパルス (下)。

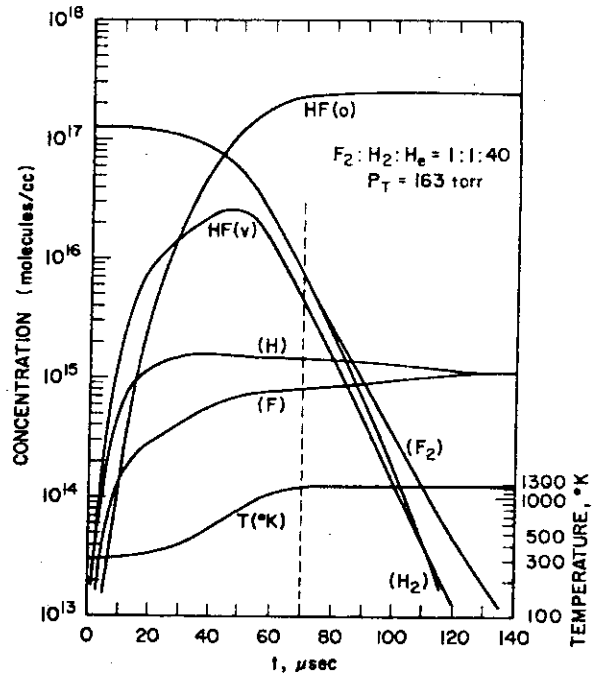
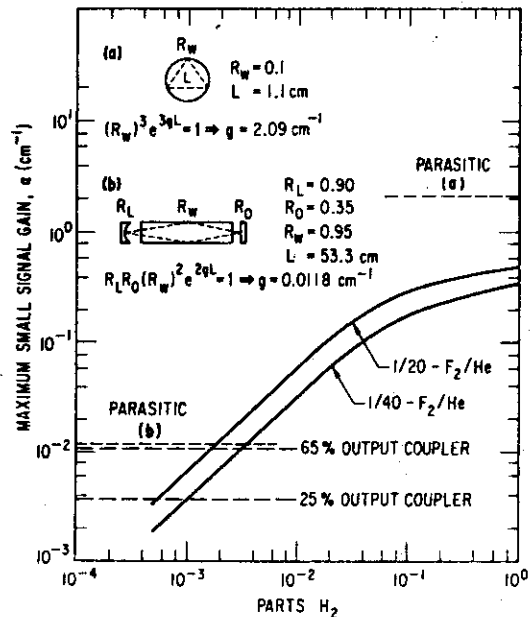


図 3.2-2 フラッシュ光照射 HF レーザ
ーの各ガス濃度変化および温
度変化の計算図¹⁵⁾

初期濃度 3.9 torr F_2 , 3.9
torr H_2 , 155 torr He。フ
ラッシュ光は、点線の部分ま
で (約 70 秒) 照射。

図 3.2-3 H_2 分圧の変化と小信号利得
の計算値¹⁹⁾

(1) $H_2 : F_2 : He = x : 1 : 20$,
(2) $H_2 : F_2 : He = x : 1 : 40$,
および Parasitic 発振の 2 つ
の例 (a) レーザー管内の軸に
直角な面での発振を仮定した
ときに必要な利得 (b) レーザ
ー管とミラーを通る経路での
発振に必要な利得。出力ミラ
ー 65% 透過および 25% 透
過の場合の計算値。



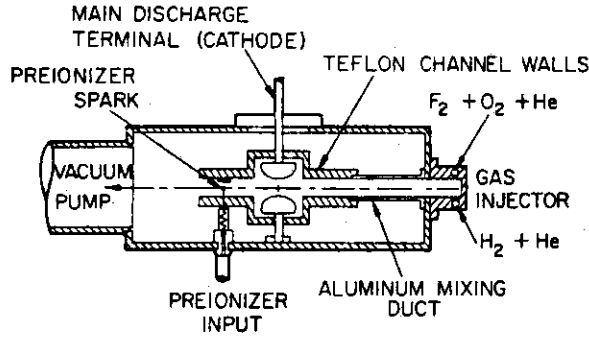


図3.2-4 ロゴスキー型電極を使ったレーザー装置²⁰⁾。



図3.2-5 $P_{10}(5)$ のレーザー出力パルス
(上) および全体の出力パルス (下)²⁰⁾

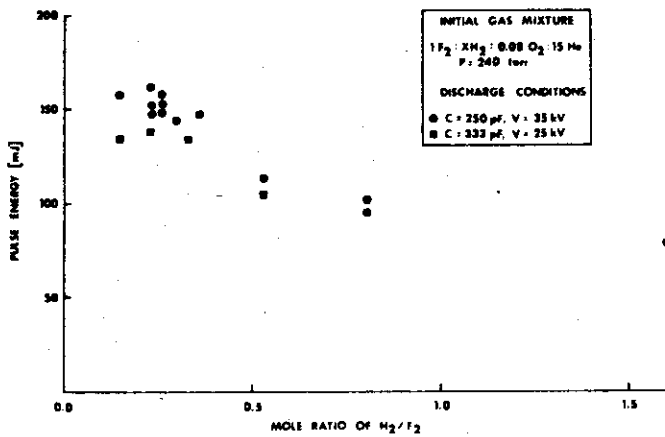


図3.2-6 レーザー出力に対する H_2 の効果²¹⁾。

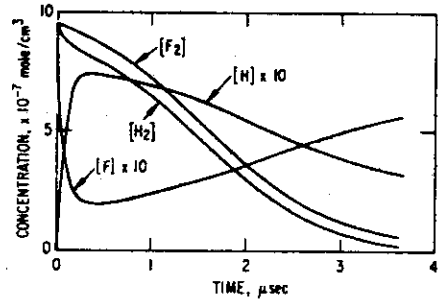


図3.2-7 パルス放電直後の各々 F_2 , H_2 , H , F , の濃度変化の計算²²⁾

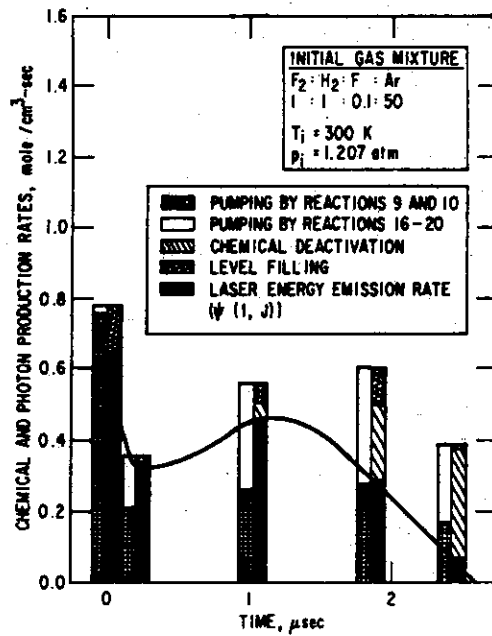


図 3.2-8 パルス放電直後における HF $v = 2 \rightarrow 1$ 遷移の収支計算²²⁾
 反応 9, 10; $F + H_2 \rightarrow HF$
 $(v = 2, 3) + H$
 反応 16~20; $H + F_2 \rightarrow HF$
 $(v = 2 \sim 6) + F$
 曲線はレーザーエネルギー発
 光速度。

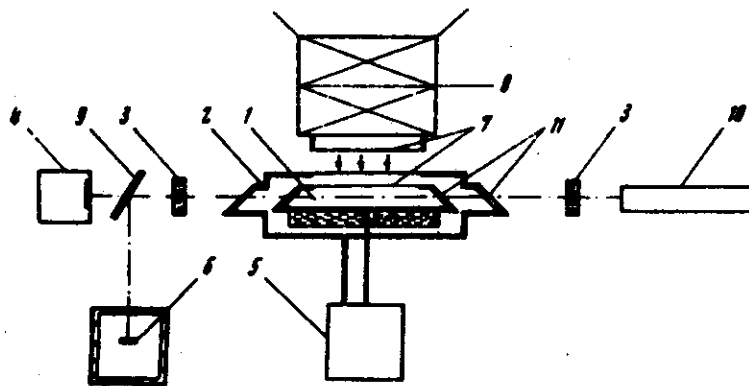


図 3.2-9 電子線照射による $H_2 + F_2$ レーザー発振装置²³⁾
 (1)レーザー管 (2)断熱用チャンバー (3)ゲルマニウム板 (4)カロリメ
 ータ (5)ガスの給排気系 (6)Ge-Au 検知器 (7)チタンはく
 (8)加速器 (9)石英板 (10)調節用レーザー (11) CaF_2 窓。

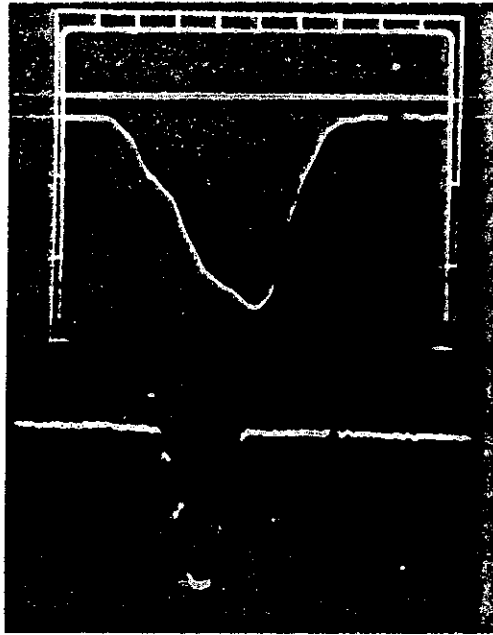


図3.2-10 電子線パルス (上) および
レーザー出力パルス (下) ¹⁴⁾
照射されたガス組成: F_2 800
torr, O_2 240 torr, H_2
200 torr, 時間軸: 1目盛
20 ns。

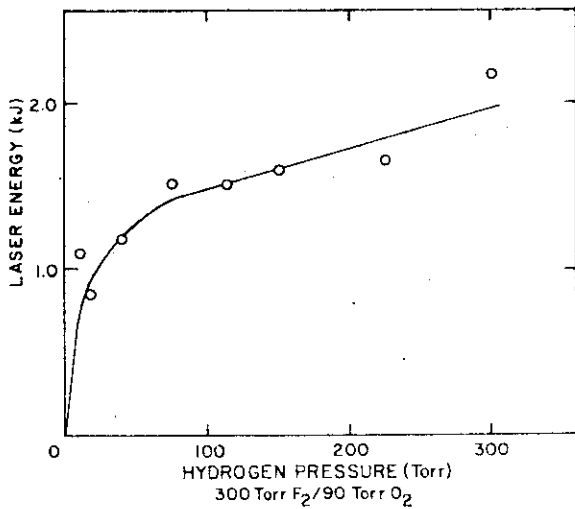


図3.2-11 水素の分圧のレーザー出力
に対する効果 ¹⁴⁾

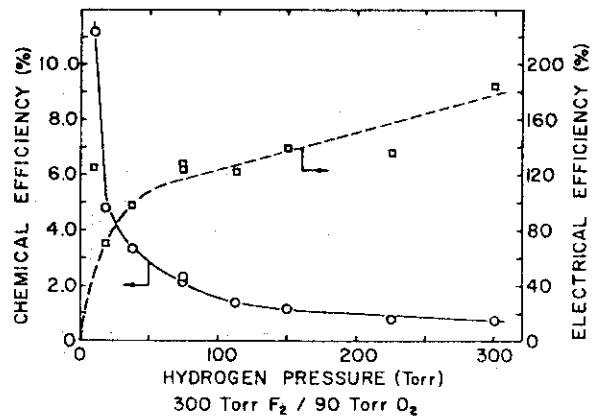


図3.2-12 水素分圧と化学的効率およ
び電氣的効率的関係 ¹⁴⁾

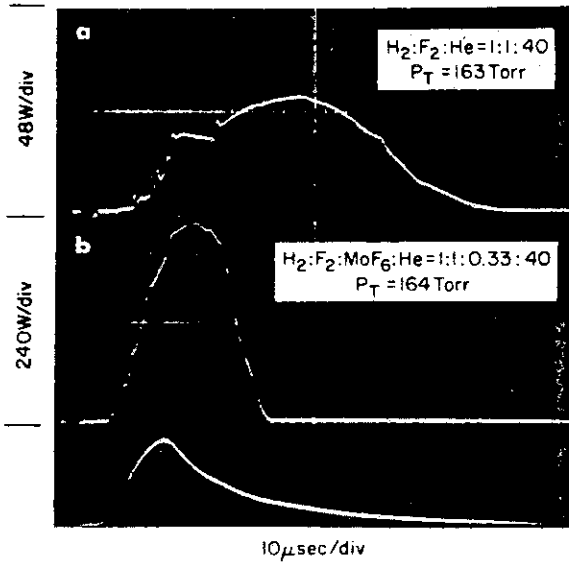


図 3.3-1 F₂ + H₂ レーザーに対する MoF₆ の効果³¹⁾
 (a) F₂ + H₂ のみの場合
 (b) MoF₆ を加えた場合の出力パルス (上) およびフラッシュランプの強度 (下)

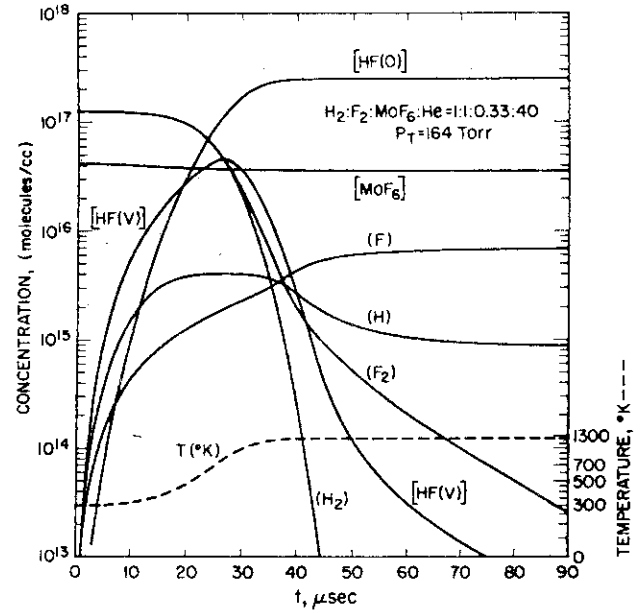


図 3.3-2 フラッシュランプ照射による F₂ + H₂ + MoF₆ レーザーの各々の成分の濃度変化および温度の変化³¹⁾
 HF (v), HF (o) は励起状態および基底状態の HF を表示。

表 3.4-1 電子線照射による N₂F₄, NF₃ のレーザー出力 (相対値)³⁸⁾

Vibrational transition	Calculated wave number (cm ⁻¹)	P-branch line	Peak where lasing occurs					
			Electron beam initiation			Flashlamp initiation a)		
			H ₂ -N ₂ F ₂	B ₂ H ₆ -N ₂ F ₄	H ₂ -NF ₃	H ₂ -N ₂ F ₄	B ₂ H ₆ -N ₂ F ₄	B ₅ H ₉ -N ₂ F ₄
1-0	3788.39	P(4)	2	2	2			
	3741.61	P(5)		2		x		
	3693.55	P(6)		2		x	x	x
	3644.27	P(7)				x	x	x
2-1	3666.41	P(3)	1,2	1,2	1,2	x	x	x
	3622.63	P(4)	1	1,2	1	x	x	x
	3577.55	P(5)	1	1,2	1,2	x	x	x
	3531.22	P(6)		1,2		x	x	x
	3483.70	P(7)				x	x	
3-2	3503.62	P(3)	2			x		
	3461.45	P(4)	2			x		
	3418.01	P(5)				x		

a) x indicates that the line was observed to lase.

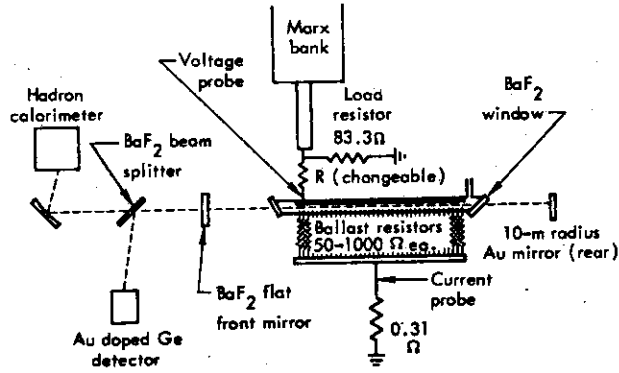


図 3.4-1 TE型パルス放電レーザー³²⁾

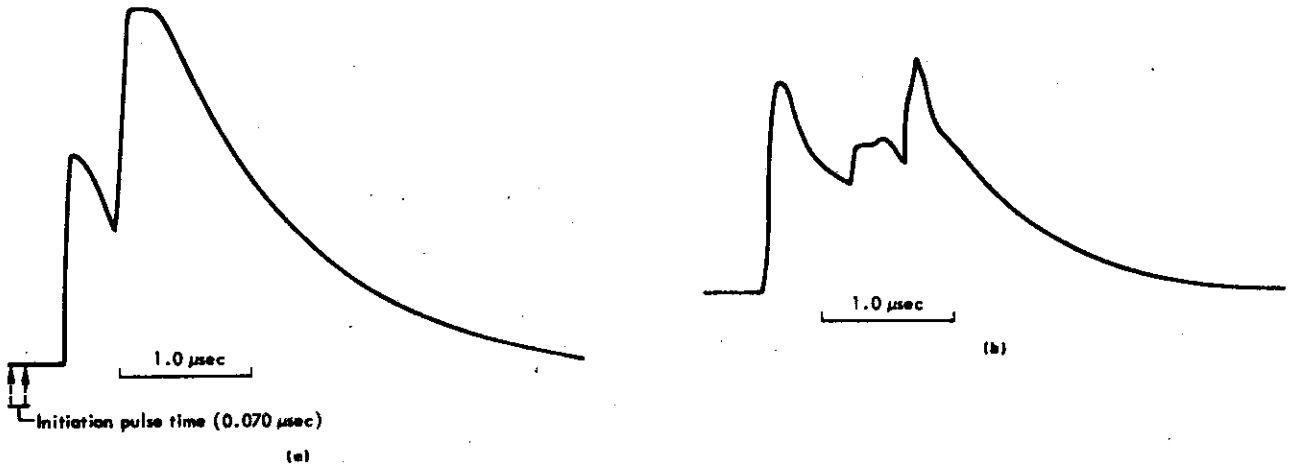


図 3.4-2 $\text{NF}_3/\text{H}_2 = 10/1$ 10torr
 を続けてパルス放電した場合
 の出力パルスの変化³²⁾
 (a)最初の放電における出力
 (b)二度目の放電における出力

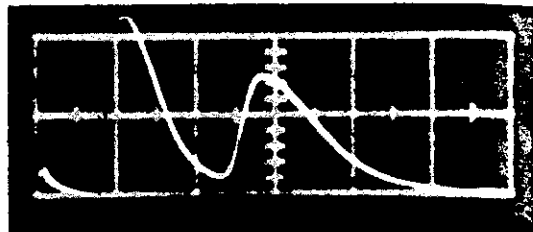


図 3.4-3 電子線照射による $\text{N}_2 + \text{F}_4 + \text{H}_2$
 100 torr の発振パルス³⁸⁾
 時間軸：1目盛 50 ns

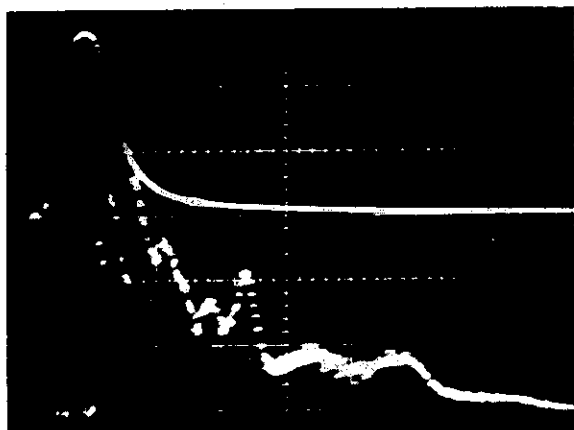


図3.5-1 フラッシュ照射による IF_5/H_2
 $= 1/1$ 25 torr のレーザー発
 振パルス (下)³⁹⁾
 上はフラッシュ強度。
 時間軸: 1目盛 $1 \mu\text{sec}$ 。

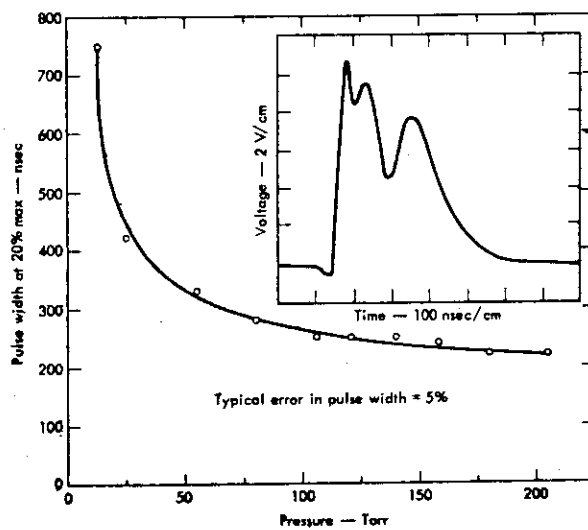


図3.5-2 $\text{IF}_7/\text{H}_2 = 1/3$ 40 torr の
 パルス出力および, $\text{IF}_7/\text{H}_2 =$
 $6/1$ 混合物の圧力とパルス
 巾の関係⁴¹⁾

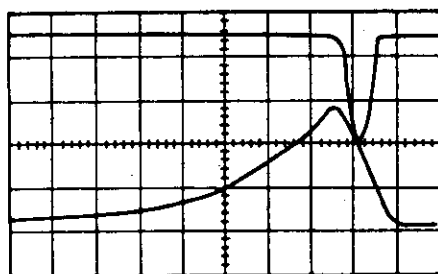


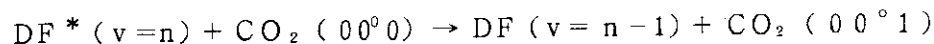
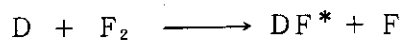
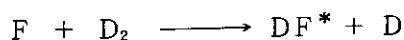
図3.6-1 フラッシュランプ光の強度(下)
 および 40 torr $\text{H}_2 + 60$ torr
 F_2O のパルス出力(上)⁴³⁾
 時間軸: 1目盛 $10 \mu\text{sec}$ 。

4. 応用開発

すでに多種類のレーザーが開発され、それらの一部は多くの分野に実用化されつつあるが、HFレーザーに関する技術開発も他のレーザー同様急ピッチで進められていることは文献その他から明らかである。HFレーザーの出力はすでに他のレーザーを抜き、最高のものが得られており、大容量化の容易なレーザーと考えられている。レーザーの工業的利用を考えると、その大容量化は一般的要望のひとつであり、HFレーザーに限るものではないが、その将来の利用に結びつく重要な要素に違いない。しかし、HFレーザー自体の開発の日も浅く、何れも実験的に使用あるいは試験されている段階であり、具体的な応用開発についての報告は極めて少ない。ここでは将来における開発方向の一端を示唆する2.3の話題を述べることにする。

4.1 HF (DF) - CO₂ エネルギー移動型レーザー

一般のCO₂レーザーでは、放電により励起されたN₂*とCO₂との衝突によりN₂の振動励起エネルギーがCO₂分子に移り、その000基底状態から001状態へのポンピングが起る。これに対してHF-CO₂移動型レーザーの場合はポンピングのエネルギーを励起状態のHF*から受けとる。Gross¹⁾はF₂OとD₂の混合気体のUV照射により励起状態のDF*を得、4μm付近のDFレーザーとしての発振を認めたが、CO₂をレーザー媒体に添加すると、この発振は消え、新たに10.6μmの発振(CO₂の100→001遷移による)が起ることを見出した。(図4.1-1) F₂O:D₂の等モル混合ガス30 Torrの媒体の場合、パルス巾20μsec、ピーク出力100 Wを得た。ほとんど同時にCoolとStephens²⁾はF₂とNOの反応ガス流にさらにD₂とCO₂との混合ガスを噴出させ、レーザー共振器に導いて10.6μmのCW発振を得た。図4.1-2はCoolらの用いた装置を、図4.1-3はHF-CO₂系のエネルギーレベルを示す。反応をつぎに示す。



ここで、各ガスの各流量(μmol/sec)はF₂=390, He=3830, NO=19, D₂=360, CO₂=1570である。管内の圧力分布は、テフロン反応管部で19から6.7 torrに落ち、内径が大きくなっているパイレックス部で1.0 torr、反応ガスはテフロン反応管内を400 m/secの音速域で通過し、その際、100~200μsecの短時間で混合と反応が進む。F原子の再結合反応は反応管壁により影響を受ける。この反応を防ぐため、Ogryzloの方法³⁾によりパイレックス内面はH₃BO₃で処理されている。得られたCWレーザーの最高出力は0.23 Wである。このように、HF(DF)-CO₂レーザーは発見当初より、パルス発振方式と純化学的な方法でCW発振させる方式の両者が同時に発足し、その後も平行して出力上昇のための技術開発が進められてきている。以下、その後の代表的例を述べておく。

1) パルス型DF-CO₂レーザー

この場合、レーザー媒質としてはD₂-F₂-CO₂-He混合系が主として研究されている。

Poehler ら⁴⁾ は図 4.1-4 の装置を用いて発振の諸特性を測定した。レーザー反応管に径 2.46 cm, 長さ 62 cm の石英管を使用, キセノンフラッシュランプは長さ 50 cm, 14.4 μ F のコンデンサーにより最高電圧 10 KV まで充電して放電する。フッ素ガスはヘリウムにより 10%濃度に希釈され, 20~40 lb/in² (1.4~2.7 atm) の圧力で SUS 製の容器に貯えられている。ガス混合容器内で所定の混合比に調整する。混合容器はドライアイスで約 -60°C に保たれており, 混合ガスは反応することなく数時間安定に保存することができる。反応管を除いたガス配管材料はステンレス, アルミニウム, テフロンなどである。D₂: F₂: He の混合比を 1:1:19 に保ち, CO₂ の濃度を变化させると, レーザーのピーク出力は D₂: F₂: CO₂: He が 1:1:6:19 のとき最高となる。また, 出力およびパルス巾とガス圧との関係は図 4.1-5 に示すようになる。最高パルスあたり 5 ジュール, 200 KW のピーク出力となる。

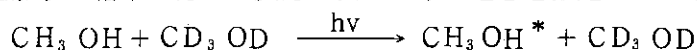
ii) CW型 DF-CO₂ レーザー

Cool らの開発した F₂-NO-D₂ 間のガス反応による励起法がその後も専ら用いられている。ただしガス流に直角な方向に光軸を有する共振器が一般化され, 大容量の出力が可能となっている。図 4.1-6 の装置⁵⁾ では超音速で反応ガスを流し, 162 W の出力が得られている。図中のガス噴出用管は 1 列に 31 本あり, 直径 0.065 インチ, 長さ 1 cm のステンレス管が, 3/16 インチの間隔で並べられている。最上流にある F₂-He および CO₂-NO 混合ガス噴出用管には 6 個の直径 0.010 インチの音速オリフィス孔が下流に向けて開けられている。噴出ガスは急速に混合され (50 μ s), 30 cm 下流の D₂ 噴出管に至るまでに一定濃度の F 原子流となる。D₂ 噴出管の配列は上記と同じであるが, D₂ はガス流に直角方向に噴出する (オリフィス孔直径: 0.006 インチ)。ガス流溝の断面積は 1 cm \times 15 cm, 材質はアルミニウム, 溝の上下内面は 0.003 インチ厚のテフロンで被覆され, 水冷されている。

パルス, CW, 何れの移動型レーザーも, 振動励起状態の HF* (DF*) を生成させ, さらに CO₂ 分子に振動エネルギーが移行する過程をたどるので, 反応系に関連する素反応は HF (DF) レーザーの場合より多く, 複雑になる。振動エネルギーの移動に関する研究⁶⁻⁸⁾, 実験的, 理論的に求められた各種素反応速度の評価と Computer Simulation による発振反応のモデル化など^{9, 10)}, が行われていることを付言しておく。この方面の文献は非常に多く, 上に引用したのはごく一部に過ぎないが, TCL に関する Cool のレビュー¹¹⁾ にその経過が述べられている。

4.2 同位体分離への利用

Mayer らはメタノールの OH 伸縮振動 3681 cm⁻¹ が HF レーザーの発振周波数付近であることを利用し, H と D の光化学的分離をこゝろみた¹²⁾。すなわち, CH₃OH, CD₃OD, および Br₂ 各 13 Torr づゝ等モル混合し, 直径 2.5 cm, 長さ 8 cm のガラス製セル (NaCl 窓) に入れ, 90 W の出力で CWHF レーザーにより 60 秒照射すると, CH₃OH が減少し, CD₃OD の相対濃度が 95% に増加する結果を得た。反応は次のように進むと推定している。



ν : P₁(5) 3742 cm⁻¹, P₁(6) 3694 cm⁻¹, P₁(7) 3644 cm⁻¹ などが有効

しかし, この反応プロセスに対して Moore は反応の詳細について解析が不充分であると論評して

いる。¹³⁾ さらに, Willis らは反応前後の圧力変化を測定し, Mayer らと相違する結論を得ているが, ¹⁴⁾ 完全な否定するには未知の要素が多過ぎる。何れにしても, 臭素との反応は太陽光線の影響を受けること, 生成するホルムアルデヒドがさらに臭素化されることが考慮に入れられていない。しかし, 選択的励起後化学反応により分離する方法は同位体分離プロセスの中でも将来性のあるものであり, より詳細な研究が望まれる。

また, 水中の重水素, 三重水素の分離を目的として, それらの選択的分解を前段の振動励起と次のUV吸収とを組合せて行うことが提案されている。¹⁵⁾ 表 4.2-1 は上記同位体を含む水の基準振動数を示したものである。HDO, HTO と H₂O との間の振動数の差は ν_1 の場合とくに著しい。また, HF, DF 各レーザー光の吸収係数の測定によれば, HDO は HF レーザーにより, D₂O は DF レーザーにより選択的励起を受ける。解離に至る反応機構の計算機による解析の結果, モデル実験として 100 mJ/cm² DF パルスレーザー (100 ns 巾) と 1 W/cm² UV フラッシュ (5 μ s, 190 nm, 1 KW) を組合せた場合, D は 8.4 倍に濃縮することが推定されている。分解により生成した OH ラジカルは CO との反応により H 原子となり, エチレンで scavenge できるとしている。以上が HF あるいは DF レーザーの発振波長を直接励起に利用する例である。波長がそれぞれ 2.6 ~ 3.0 μ m および 3.8 ~ 4.0 μ m 付近に現われるが, この領域での吸収は O-H, N-H, C-H などの伸縮振動に起り, 結合している各元素の同位体分離に利用の可能性がある。

しかし, 同位体分離用レーザーとしてもっとも広く利用されているのは 10 μ m 前後 (~1000 cm⁻¹) の発振周波数を持つ CO₂ レーザーである。Gross がまとめた各種同位体化合物の振動数 (表 4.2-2 ¹⁶⁾) を見ると, この付近に吸収を持つ化合物が非常に多い。同位体分離プロセスの実用化に際しては, 大容量のレーザーが必要となるので, HF-CO₂ や DF-CO₂ 移動型レーザーの利用も充分考えられる。また, ウラン濃縮へのレーザー法の適用を考えて UF₆ の ν_3 帯 (623 cm⁻¹) に相当する 16 μ m 付近の強力なレーザーを開発することが焦点となっている。この場合も HF レーザーと CO₂ レーザーとの組合せが提案されているほか, HF レーザーと回折格子および Parametric Oscillator との組合せによる方法もこゝろみられている。¹⁷⁾ しかし, 強力なレーザー光が得られるに至っていない。

- 1) R.W.F. Gross, J. Chem. Phys. 50, 1889 (1969).
- 2) T.A. Cool, R.R. Stephens, J. Chem. Phys., 51, 5175 (1969).
- 3) E.A. Ogryzlo, Can. J. Chem., 39, 2556 (1961).
- 4) T.O. Poehler, J.C. Pirkle, Jr., R.E. Walker, J. Quant. Electronics, QE-9, 83 (1973).
- 5) T.A. Cool, J.A. Shirley, R.R. Stephens, Appl. Phys. Lett., 17, 278 (1970).
- 6) J.C. Stephenson, J. Finzi, C.B. Moore, J. Chem. Phys., 56, 5214 (1972).
- 7) R.R. Stephens, T.A. Cool., J. Chem. Phys., 56, 5863 (1972).
- 8) J.R. Airey, J. Chem. Phys., 57, 1669 (1972).
- 9) R.L. Kerber, N. Cohen, G. Emanuel, J. Quant. Electr., QE-9, 94 (1973).

- 10) R.L. Kerber, Appl. Optics, 12, 1157 (1973).
- 11) T.A. Cool, J. Quant. Electr., QE-1, 72 (1973).
- 12) S.W. Mayer, M.A. Kwok, R.W.F. Gross, D.J. Spencer, Appl. Phys. Lett., 17, 516 (1970)
- 13) C.B. Moore, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 387 (1971).
- 14) C. Willis, R.A. Back, R. Corkum, R.D. McAlpine, F.K. McClusky, Chem. Phys. Lett., 38, 336 (1976).
- 15) R.J. Jensen, J.L. Lyman, LA-UR-429, Conf. 740416-1, 2nd European Electro-optics Materials and Technology Conf.
- 16) R.W.F. Gross, Proc. SPIE, 49, 135 (1975).
- 17) S.D. Rookwood, LA-UR-76-1169 (1976).

表 4.1-1 CW DF/CO₂ 移動型レーザーの特性

最高出力, P (20)(a)	162 W
効率 (b)	4.6 %
共振器内のガス流速	2.0×10^4 cm/sec
共振器内のガス圧	15.4 torr
成分ガス流量 He	112 mM/sec
CO ₂	57
F ₂	7.3
D ₂	6.5
NO	1.2
ガス温度 (Translation) (c)	580 K
(Rotation) (d)	400 K
00°1/10°0 分布比	2.4

(a) P (20) 10.592 μ mの発振のみ存在

(b) レーザー出力/反応熱の発生率 ($F_2 + D_2 \rightarrow 2HD$, $\Delta H = 130$ Kcal/mol) $\times 100$.

(c) D₂ 噴出孔より 8 cm 下流

(d) D₂ 噴出孔より 3.6 cm 下流

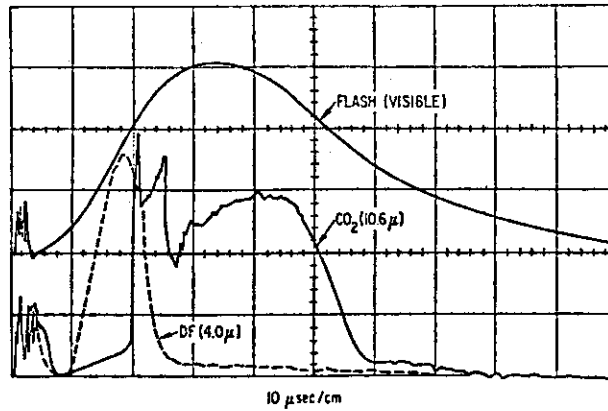


図 4.1-1 パルスのオツシロスコープによる記録¹⁾

フラッシュランプ：14 KV,
14 μ F
DF レーザー, DF/CO₂ レー
ザー：全圧 40 torr, F₂O,
D₂, CO₂ は等モル混合

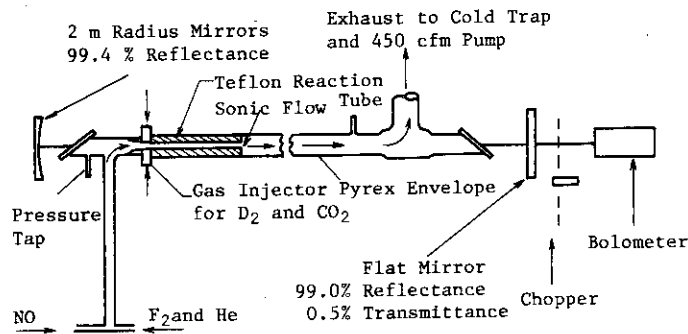


図 4.1-2 CoolらのDF-CO₂ 移動型レーザー発振装置²⁾

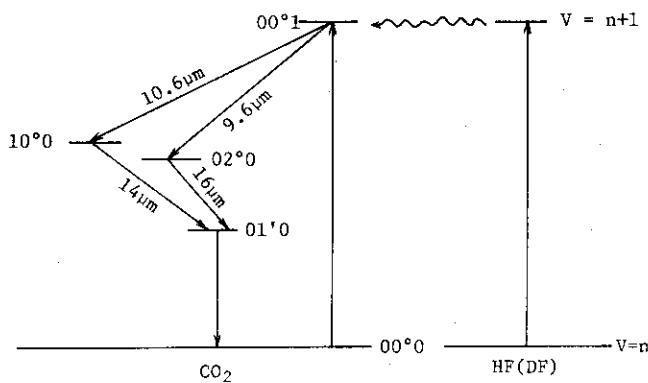


図 4.1-3 HF(DF)とCO₂の振動エネルギー

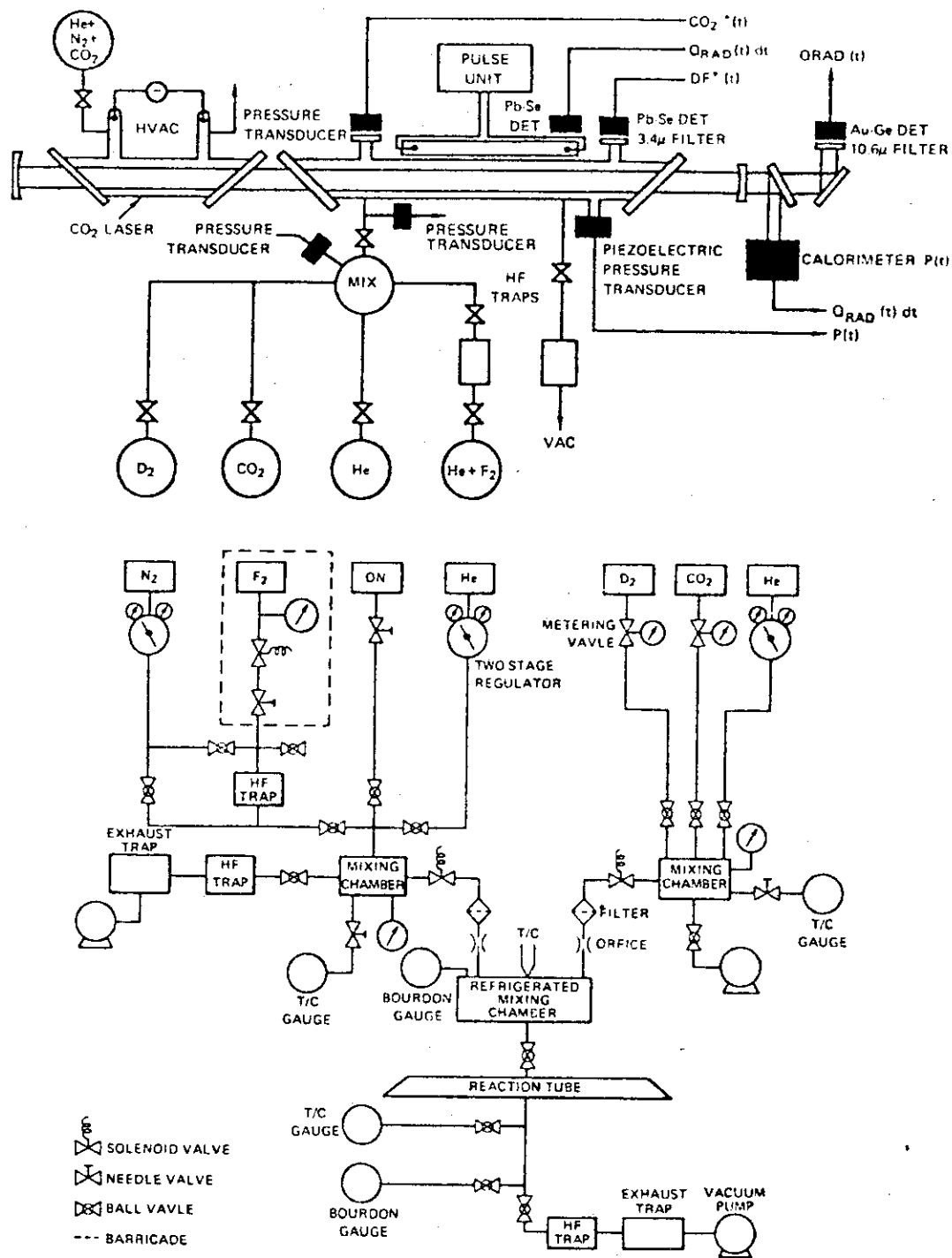


図 4.1-4 Poehler らのパルス型 DF-CO₂ レーザー発振試験装置⁴⁾

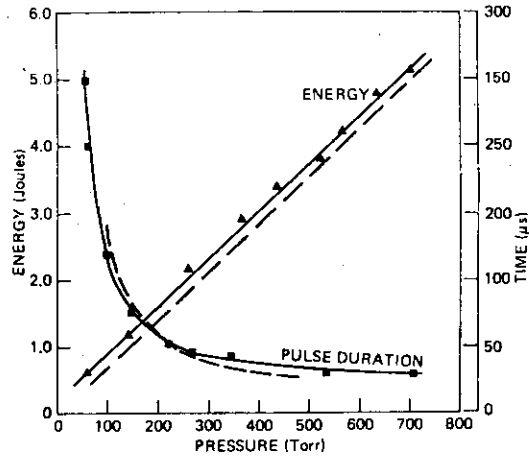


図 4.1-5 出力およびパルス持続時間とガス圧との関係⁴⁾

$D_2 : F_2 : CO_2 : He = 1 : 6 : 6 : 19$

フラッシュランプ出力 = 350 J

実線：実験結果，点線：計算結果

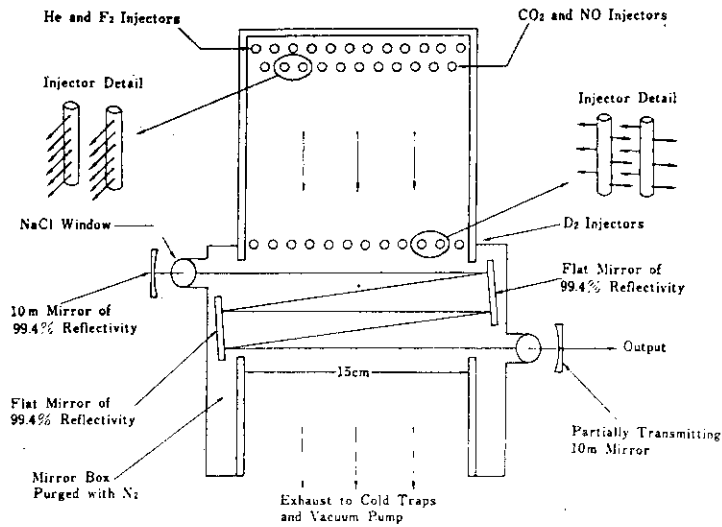
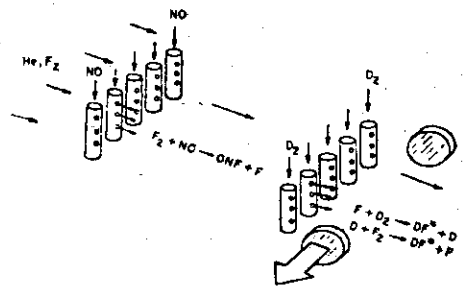


図 4.1-6 Cool らの CW型 DF-CO₂ レーザ⁵⁾

表 4.2-1 水分子の基準振動の水素同位体による変化¹⁵⁾

分子	振動数 (cm ⁻¹)		
	ν_3	ν_1	ν_2
H ₂ O	3935.59	3825.32	1653.91
HDO	3883.8	2820.3	1449.4
D ₂ O	2883.79	2758.06	1210.25
DTO	2830.7	2357.1	1117.9
T ₂ O	2436.12	2296.63	1017.89
HTO	2882.6	2365.0	1374.6

表 4.2-2 同位体による基準振動シフト¹⁶⁾

Molecule	Abundance, %	Boiling Point T _b , K	Rotational Construction B ₀ , cm ⁻¹	Rotational Bandwidth 1/2Δν, cm ⁻¹	Point Group	Fundamental Vibrational Frequencies, cm ⁻¹					
						ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
¹⁰ BCl ₃	18.8	285	0.106	25	D _{3h}		480	994	243		
¹¹ BCl ₃	81.2					471	462	985	243		
¹⁴ NH ₃	99.6	240	9.94	71	C _{3v}	3337	950	3444	1628		
¹⁵ NH ₃	0.4					3335	926		1625		
¹⁶ OH ₂	99.8	373	14.51	110	C _{2v}	3657	1595	3756			
¹⁷ OH ₂	0.04					3653		3748			
¹⁸ OH ₂	0.2					3650		3742			
²⁸ SiF ₄	92.3	100	0.141	17	T _d	794		1031	389		
²⁹ SiF ₄	4.8							1023	388		
³⁰ SiF ₄	3.1							1014	386		
³² SF ₆	95.1	209	0.091	16	O _h	769	639	947	615	522	344
³³ SF ₆	0.7							933	613		
³⁴ SF ₆	4.2					775	644	930	612	524	363
³⁶ SF ₆	0.01							914	608		
⁴⁶ Ti ³⁵ Cl ₄	7.9	409	0.037	18	T _d			(+7.6)			
⁴⁷ Ti ³⁵ Cl ₄	7.3							(+3.9)			
⁴⁸ Ti ³⁵ Cl ₄	73.9					386	120	498.5	131		
⁴⁹ Ti ³⁵ Cl ₄	5.5							(-3.9)			
⁵⁰ Ti ³⁵ Cl ₄	5.3							(-7.6)			
²³⁵ UF ₆	0.071	329	0.056	16	O _h			(+0.55)			
²³⁸ UF ₆	99.9					668	532	623	186	202	144

5. あとがき

最近レーザーによる同位体分離の成功が相次ぎ、化学プロセスへの利用の関心が高まっているが、レーザーと化学との今までの関係は、一部測定機器への利用を除いて、それほど密接とはいえない。しかし、HF レーザーに関する限り、 UF_6 、 F_2 など筆者らにもなじみの深い化合物を用いて初期の研究が進められて以来、フッ素化学と深い関係を持っている。基礎から工学規模に至る広い範囲で研究開発が進められているが、その内容は 1) レーザー発振技術、2) 関連する反応速度、機構に大別できよう。

HF レーザーは実験的試作の段階であり、市販品はもちろんない。その使用目的に従って、反応媒質やポンピング方式の選択が進められて行くと思う。 SF_6 、 CF_4 など安定的化合物を用いたパルス型レーザーは比較的簡単な技術で事足り、試作も容易と思われるが、 F_2-NO-H_2 系の高速反応をポンピングに用いるCW型レーザーの場合、音速域から超音速までの流体制御、使用材料の耐久性、反応生成物の処理など高度の技術開発が必要となろう。

HF レーザーの反応物質としては多種多様の化合物の組合せが検討されているが、同時にこれらの反応速度、機構の研究が、レーザー開発の基礎として大きな役割を果たしており、他のレーザーと異なっている際立った特徴といえる。本稿に引用したのはレーザーに直接関係しているものを主としており、その一部に過ぎない。これら研究はレーザーの効率向上に重要であるのみならず、フッ素化学反応そのものの研究にも役立ち、フッ素化学関係の研究にとって見過すことはできない分野となってきた。

HF レーザー以外にもフッ素を含む系によるレーザー発振が最近相次いで報告されている。すなわち、XeF レーザー (351.1, 353.1 nm) および KrF レーザー (248.5, 249.5 nm) は紫外領域のレーザーとして有望といわれているが、何れも F_2 、 NF_3 などのフッ素化剤と希ガスとの混合系よりなっている。その他、F 原子の励起状態からの遷移を利用した可視部のレーザー、 SF_6 の CO_2 レーザー照射による 16 μm 付近のレーザー発振などが報告されている。また、まえがきで述べたヨウ素レーザーは、その後 C_3F_7I を用いて大容量化の開発が進められている。この場合、レーザー発振に直接フッ素は関与しないが、フッ化物が使用されている。当初、フッ化物の関係するこれらレーザーのすべてをまとめることも考えたが、まだ詳細の明らかでないものもあり、今回はHF レーザーに限ることにした。なお、著者らはフッ素化学の研究に従事しているが、レーザーには未経験のことが多く、説明不足、記述の誤りもあるかと思う。これらの点で御指摘、御意見など頂ければ幸である。

謝 辞

本稿の企画、推進に終始ご助言頂いた原子炉化学部、辻村重男部長、討論、意見を頂いた フッ素化学研究室大和田謙副主任研究員および藤沢銀治氏に深く感謝する。

Appendix 発振波長および遷移*

HF レーザー		DF レーザー			
波長 (μm)	遷移	波長 (μm)	遷移		
2.640	1-0 band P(4)	3.8298 3.9572 4.0032	1-0 band P(12) P(15) P(16)		
2.673	P(5)				
2.7075	P(6)				
2.7441	P(7)				
2.7826	P(8)	3.6363 3.6665 3.6983 3.7310 3.7651 3.8007 3.8375 3.8757 3.9155 3.9565 3.9995 4.1369 4.1862	2-1 band P(3) P(4) P(5) P(6) P(7) P(8) P(9) P(10) P(11) P(12) P(13) P(16) P(17)		
2.8231	P(9)				
2.8657	P(10)				
2.9103	P(11)				
2.9573	P(12)				
3.0064	P(13)				
3.0582	P(14)				
3.1125	P(15)				
2.6962	2-1 band P(2)			3.7563 3.7878 3.8206 3.8547 3.8903 3.9272 3.9654 4.0054 4.0464 4.0895 4.1798	Pulse
2.7275	P(3)				
2.7604	P(4)				
2.7953	P(5)				
2.8318	P(6)				
2.8706	P(7)				
2.9111	P(8)				
2.9539	P(9)				
2.9989	P(10)				
3.0461	P(11)				
3.0958	P(12)				
3.1480	P(13)				
3.2029	P(14)				
3.2603	P(15)				
2.8213	3-2 band P(2)	3.9487 3.9843 4.0212	4-3 band P(5) P(6) P(7)		
2.8540	P(3)				
2.8889	P(4)				
2.9256	P(5)				
2.9643	P(6)				
3.0051	P(7)				
3.0482	P(8)				

* C. W. Willett, "Introduction to Gas Lasers: Population Inversion Mechanisms, Pergamon Pvess (1974).