

光誘導ドリフト効果による
同位体分離に関する基礎研究
(研究報告)

1999年3月

核燃料サイクル開発機構
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒 319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

光誘導ドリフト効果による同位体分離に関する基礎研究

(研 究 報 告)

実施責任者：須藤 收*
 石井 克典**, 山口 大美*
 鈴木 政浩+

要旨

$^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフト効果(LID)による窒素 15 の同位体分離の予備試験として、 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離の基礎試験を実施し、以下の知見が得られた。

- (1) 濃度差 Δn_a (個/cm³)は吸収パワー密度 ΔS (W/cm²)に比例し、他の実験研究例と同様に、LID の理論式に従うことを確認した。
- (2) 単位吸収パワー密度あたりの濃度差 $\Delta n_a/\Delta S$ (個/W/cm)の圧力依存性を調べたところ 0.5Torr 付近で極大値をとることがわかった。0.5Torr 以上で減少するのは、吸収スペクトル幅の圧力広がりの増加によるものと考えられる。0.5Torr 以下で減少するのは、吸収の飽和によるパワー広がりの増加によるものと考えられる。
- (3) 同位体選択性 S は $\Delta n_a/\Delta S$ の場合と同様に、0.5Torr 程度で極大値（約 1.18）をとる。
- (4) 両端の濃度差 Δn_a が平衡に達するまでに要する時間は 圧力に対して単調に増加する。

さらに、Folin らの研究を参考に、 $^{15}\text{NH}_3$ の光誘導ドリフトによる窒素 15 の同位体分離に関する基礎試験を実施した。この方法により窒素 15 の分離が原理的に可能であることを確認し、分離係数やエネルギー効率等のデータを取得した。この試験で確認できた分離係数は、最大で 1.14 であった。

* : 東海事業所 環境保全・研究開発センター 環境保全部 技術開発グループ

+ : 東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発グループ

** : 本社 国際・核物質管理部

目次

1. はじめに	1
2. LIDの理論	2
3. $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離	6
3.1 実験装置	6
3.2 実験手順	6
4. $^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフト効果による窒素 15 の同位体分離	8
4.1 実験装置	8
4.2 実験手順	8
5. 実験結果と考察	12
5.1 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離	12
5.2 $^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフト効果による窒素 15 の同位体分離	15
6. おわりに	27
6.1 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離	27
6.2 $^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフト効果による窒素 15 の同位体分離	27
参考文献	28

1. はじめに

光誘起ドリフト(Light-Induced Drift, 略して LID)は、発振線幅の鋭いレーザー光による原子・分子のドップラー吸収プロファイルの速度選択的励起と、励起によるバッファーガス分子との衝突頻度の変化により生じる、原子・分子の巨視的な流れである。1979年に Gel'mukanov と Shalagin らによって理論的に存在を予言されて以来¹⁾、分子系においては CH₃F²⁾, CH₃Br³⁾, NH₃⁴⁾, C₂H₄⁵⁾等で観測されており、原子系においては Na⁶⁾, Rb⁷⁾, Ba⁸⁾等で観測されている。

LID の応用分野としては、分子間相互作用や分子-表面相互作用の研究⁹⁾、同位体分離、パラーオルト分子の分離¹⁰⁾、気体中の微量混入物の検出¹¹⁾、短半減期核種の原子吸収スペクトルの測定¹²⁾等についての研究が知られている。

なかでも CH₃F は分光学的基礎データがそろっており、炭酸ガスレーザーの発振周波数とほぼ一致する振動回転遷移を有することから、この分子を用いての LID の実験が盛んに実施してきた。最初に CH₃F の LID を観測したのは、Panfilov らである²⁾。

彼らは CWCO₂ レーザーの 9P(32) ラインを、¹²CH₃F と ¹³CH₃F の混合物中の ¹³CH₃F の ν₃ 振動の R(4,3) 吸収ラインに照射した。質量分析計により細管の端の同位体比を測定したところ、LID により分離係数 1.2 に相当する濃度差が、細管の両端で生じることを見いたした。

以後、分子系の LID に関しては CH₃F を用いて、理論と実験を比較する研究が活発に行われてきており、細管の両端で生じる濃度差の吸収エネルギー密度依存性や周波数依存性について理論と一致することが確かめられた¹³⁾。さらにバッファーガスの種類に対する依存性¹⁴⁾や分子回転の影響¹⁵⁾、圧力や管壁の影響¹⁶⁾についても調べられている。

また、将来の高速増殖炉燃料として、窒化物燃料が注目されているが、窒化物燃料の実用化には、安価かつ大量の窒素¹⁵ の供給が不可欠である。そこで、NH₃ の LID の窒素¹⁵ の同位体分離への応用も検討する必要がある。

最初に NH₃ の LID を観測したのは、ロシアの Folin らである。彼らは 1983 年に、CWCO₂ レーザーの 9R(10) ラインで、天然 NH₃ (¹⁴NH₃:¹⁵NH₃=99.634:0.355) 中の ¹⁵NH₃ の ν₂ 振動の aR(6,0) 吸収ラインを照射し、細管(長さ 1.5m、内径 3mm)中で LID を誘起することにより、窒素¹⁵ の濃縮を試みた。質量分析計により細管の端における同位体組成を測定したところ、LID により分離係数 1.97 に相当する濃度差が、細管の両端で生じることを見いたした¹⁷⁾。

この研究に関しては、他の研究グループにより追試は実施されないまま、現在に至っているが、NH₃ の質量スペクトル付近には、H₂O のバックグラウンドが存在しており、結果の信頼性を高めるためにも、追試が必要であると考えられる。

ここでは特に、圧力が LID による分離に与える影響を調べるために、天然同位体比の CH₃F 中の ¹³CH₃F の LID に関する追試験を幅広い圧力範囲で実施し、単位吸収パワー密度あたりの濃度差、同位体選択性、濃度差が平衡に達するまでの時間等に圧力が与える影響について調べた。

次に、Folin らの研究を参考にして、NH₃ 中の ¹⁵NH₃ の LID に関する追試験を実施し、工学的実現性の評価に必要な同位体選択性、エネルギー効率等の分離特性について調べた。

2. LID の理論

LID の原理を簡単に説明するために、エネルギー準位が上準位と下準位の 2 準位の粒子がバッファーガス中に存在している状態を仮定する。吸収スペクトルはドップラー幅を有しており、発振線幅のせまいレーザー光を利用すれば、吸収スペクトルのドップラープロファイルの特定の位置、すなわち特定の速度を有する粒子のみを選択的に励起できる。

いま吸収スペクトルの中心からわずかにずれている位置をレーザーで照射すると、図 2.1 に示すように下準位のドップラー吸収プロファイルにくぼみを、上準位のドップラープロファイルにピークを生じる。このため上準位と下準位の粒子の平均速度は、同じ大きさでお互いに反対方向を向くようになり、もし上準位と下準位でバッファーガスに対する衝突断面積が異なるなら、吸光分子の正味の流れが生じる。この流れの速度は、

$$v_{dr} = \frac{n_e}{n_a} \frac{\Delta v}{v} v_L^{eff} \quad (2.1)$$

と書ける¹⁸⁾。ここで v_{dr} は吸光粒子のドリフト速度、 n_a は吸光粒子の数密度、 n_e は上準位に励起された粒子で速度が変化する衝突を経験していないものの数密度、 $\Delta v/v$ は励起による衝突頻度の相対変化、実効速度 v_L^{eff} は以下の式により定義される¹⁸⁾。

$$v_L^{eff} = \frac{\int v_x p(v_x) dv_x}{\int p(v_x) dv_x} \quad (2.2)$$

ここで $p(v_x)$ は速度 v_x における励起確率である。もし $p(v_x)$ が δ 関数になれば、 v_L^{eff} はドップラープロファイルにおけるレーザー照射位置に相当する速度 v_L になる。理想的な速度選択性の励起が実現されれば $p(v_x)$ は δ 関数になり、 v_L^{eff} の代わりに v_L を用いることができるが、実際は均一幅を考慮する必要があり、このような補正が必要になる。

またセルに吸光粒子とバッファーガスの混合気体を封入した場合に、両端の濃度差は

$$\Delta n_a = - \frac{\Delta v}{v} \frac{2\Delta S}{\hbar\omega v_0} \frac{v_L^{eff}}{v_0} \quad (2.3)$$

で与えられる¹⁸⁾。ここで ΔS は吸収パワー密度、 $\hbar\omega$ はレーザーフォトンのエネルギー、 v_0 は吸光粒子の熱運動の平均速度で

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_a}} \quad (2.4)$$

で与えられる¹⁸⁾。ここで k_B はボルツマン定数, T は温度, m_a は吸光分子の質量である。

¹³CH₃F は CO₂ レーザーの 9P(32) ラインの近辺に ν_3 振動の R(4,0), R(4,1), R(4,2), R(4,3), R(4,4) の 5 本の吸収がある。なかでも図 2.2 に示すように, R(4,3) の ドップラー幅(300K で約 39MHz の広がり)内には 9P(32) の発振周波数が位置しており, 吸収の中心とレーザーラインの中心との差は 28MHz である¹⁹⁾。

また圧力広がりは約 20MHz/Torr であるので¹⁸⁾, 低圧力領域では R(4,3) 遷移だけで吸収されるが, 圧力が高くなってくると, 他の 4 つの遷移による吸収も考慮する必要がある。

¹⁵NH₃ の場合は図 2.3 に示すように, ν_2 振動の aR(6,0) の ドップラー幅内には 9R(10) の発振周波数が位置しており, 吸収の中心とレーザーラインの中心との差は 125MHz である¹⁷⁾。

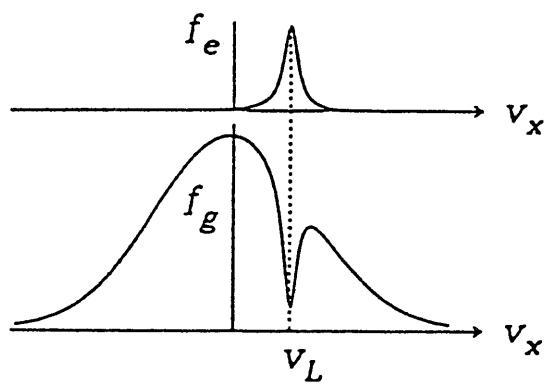


図 2.1 レーザーにより速度選択的励起を行った場合の、励起状態における速度分布 f_e と基底状態における速度分布 f_g ¹⁸⁾

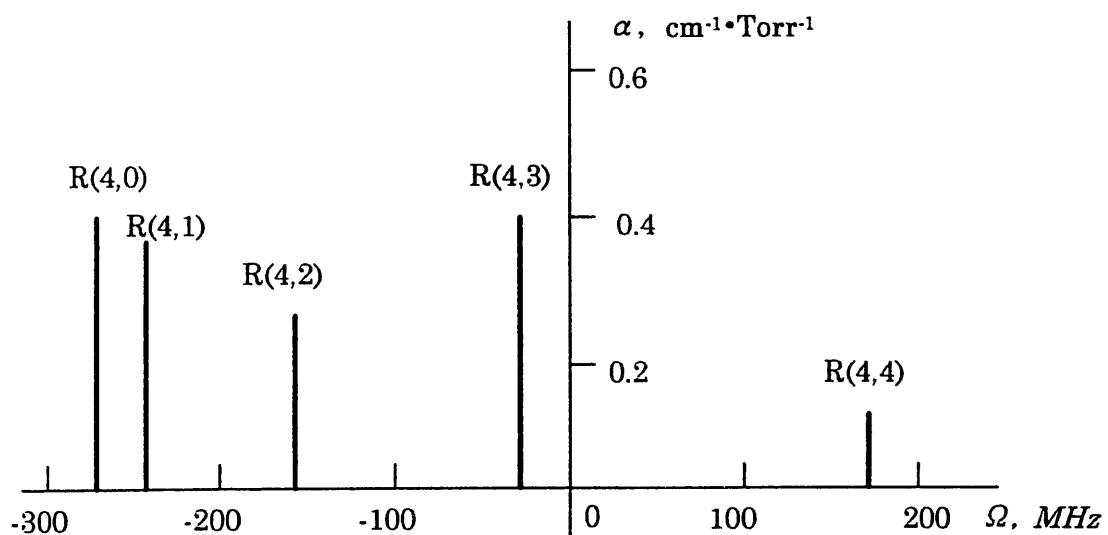


図 2.2 CO_2 レーザー-9P(32)ラインの近辺にある $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の v_3 振動の R(4, 0), R(4, 1), R(4, 2), R(4, 3), R(4, 4) の 5 本の吸収ラインの位置¹⁹⁾
横軸の 0 は 9P(32)ラインの中心周波数を示す。

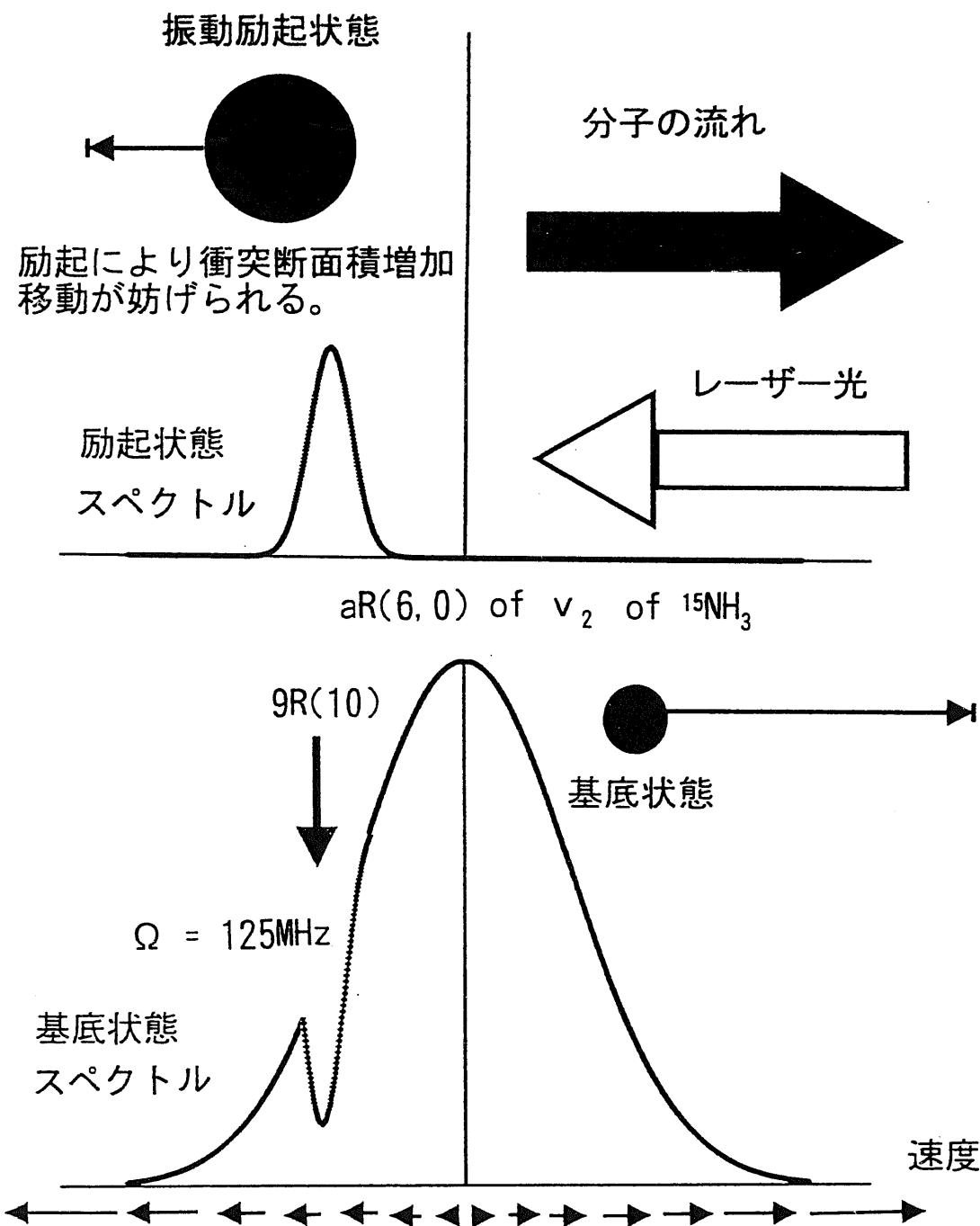


図 2.3 CO_2 レーザー 9 R(10) ラインの近辺にある $^{15}\text{NH}_3$ の v_2 振動の $aR(6,0)$ 吸収
ラインの位置¹⁹⁾

横軸の 0 は 9 R(10) ラインの中心周波数を示す。

3. $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離

3. 1 実験装置

実験装置の概要を図 3.1 に示す。セルは長さ 170cm、内径 1 cm のステンレスパイプであり、セルの両端には CO_2 レーザーの光を透過させる ZnSe の窓板、中央には圧力計(MKS 製バラトロン圧力計、フルスケール 10Torr)が取り付けられており、体積は約 500cm³である。

セルの排気はモレキュラードラッグポンプ(ALCATEL 製 DRYTEL31)で行い、最高到達真空度は 10⁻⁵Torr 程度であった。また試料ガスの CH_3F (純度 98.3%) は微量流量調整バルブより供給した。

セル両端の同位体組成の変化は、2 台の四重極質量分析計(LEDA-MASS 社製 Microvision 測定範囲 1~100amu)で測定した。質量分析計を 2 台使用することにより、両端での ^{12}C と ^{13}C の同位体組成の変化をリアルタイムで測定することができる。

使用したレーザーは CWCO₂ レーザー(MPB 社製 IN-100G, 最高出力は 10P(20)で 120W)であり、発振周波数はロックインスタビライザー(LANSING 社製 80.215)で安定化させて使用した。レーザー光はモリブデン製凹面鏡で絞ってセルに入射させる。発振波長の確認はスペクトラムアナライザー(オプティカルエンジニアリング製)でおこない、レーザー光のパワー(セルへの入射前と出射後)はパワーメーター(それぞれ Gentec 製 PS-150, Coherent 社製 100E)で測定した。またレーザー光の強度の変化は、アテネーター(MPB 社製, BA-015)で行った。今回の実験で使用する 9P(32)ラインについては、セルへの入射直前の位置において、最高 70W の出力が得られる。

3. 2 実験手順

実験は以下の手順で実施した。

まずセルを 10⁻⁵Torr 程度まで排気した後、セルの中にレーザー光を入射させて、パワーメーターによりエネルギーの透過割合を測定する。レーザー光はセルの中心を通るようにアライメントされており、透過割合は通常 60%~70% 程度である。もし透過割合が著しく低い場合は再度アライメントを実施する。

セルに CH_3F を適当な圧力で封入し、セルの両端に取り付けられた四重極質量分析計で、 ^{12}C と ^{13}C の天然同位体比を測定する。

天然同位体比の測定が終了したら、レーザー光をアテネーターで適当な強度に調整し、セルに入射させる。レーザー照射中は、セル両端における同位体比の時間変化、レーザー光の透過割合、セル内の圧力変化を測定した。なお、測定は両端の同位体比が平衡に達するまで約 12 秒間隔で継続した。

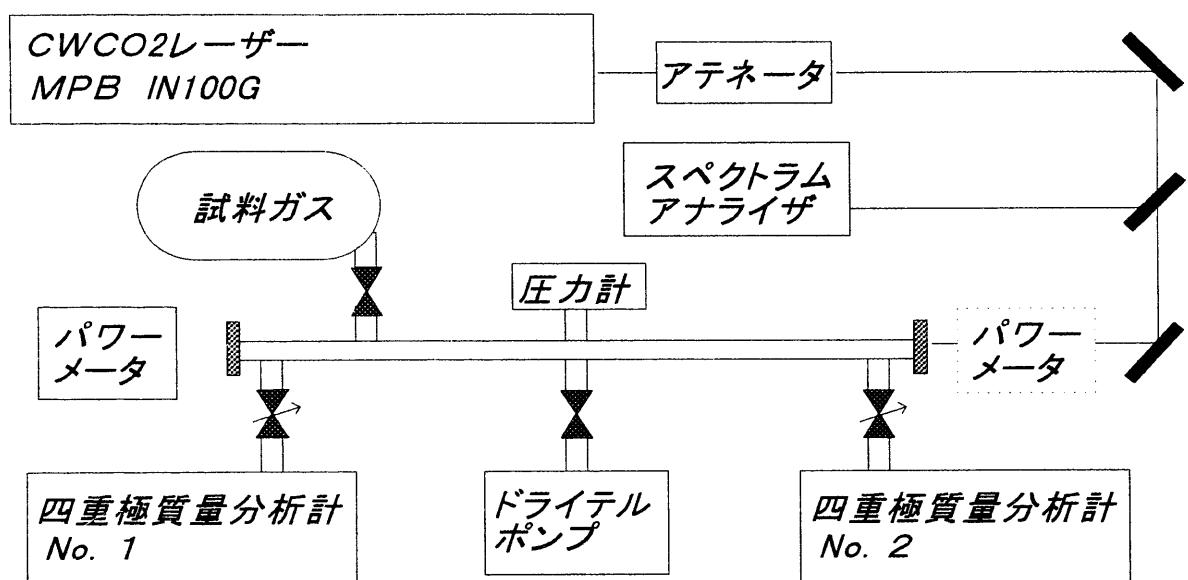


図 3.1 実験装置の概略図

4. $^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフト効果による窒素 15 の同位体分離

4. 1 実験装置

実験装置の概要を図 4.1 に示す。セルは長さ 75cm、内径 4.2mm のステンレスパイプであり、セルの両端には CO_2 レーザー光を透過させる ZnSe の窓板が取り付けられている。またセルには圧力計(MKS 製バラトロン圧力計、フルスケール 10Torr), 同位体組成の変化を測定するための四重極質量分析計が 2 台、バラスト体積(レーザー入射側 200cm³, レーザー出射側 120 cm³)が取り付けられている。

セルの排気はモレキュラードラッグポンプ(ALCATEL 製 DRYTEL31)で行う。真空度の確認は、ペニング真空計で行う。最高到達真空度は 10⁻⁵Torr 程度である。

$^{15}\text{NH}_3$ の質量スペクトル付近に存在する、 H_2O の質量スペクトルのバックグラウンドの影響を避けるために、セルやチャンバーは十分加熱し、かつ試料ガスとしては窒素 15 を濃縮した $\text{NH}_3(^{15}\text{NH}_3$ の濃度 10%)ガスを使用する。

セル両端の同位体組成の変化は、2 台の四重極質量分析計(LEDA-MASS 社製 Microvision 測定範囲 1~100amu)で測定する。質量分析計を 2 台使用することにより、両端での ^{14}N と ^{15}N の同位体組成の変化をリアルタイムで測定することができる。

レーザーは CWCO₂ レーザー(MPB 社製 IN-100G, 最高出力は 10P(20)で 120W)であり、発振周波数はロックインスタビライザー(LANSING 社製 80.215)で安定化させて使用する。レーザー光はレンズで絞ってセルに入射させる。発振波長の確認はスペクトラムアナライザー(オプティカルエンジニアリング製)でおこない、レーザー光のパワー(セルへの入射前と出射後)はパワーメーター(それぞれ Gentec 製 PS-150, Coherent 社製 100E)で測定する。またレーザー光の強度の変化は、アテネーター(MPB 社製, BA-015)で行う。今回の実験で使用する 9R(10)ラインについては、セルへの入射直前の位置において、最高 60W の出力が得られる。

4. 2 実験手順

実験は以下の手順で実施した。

まずセルを 10⁻⁵Torr 程度まで排気した後、セルの中にレーザー光を入射させて、パワーメーターによりエネルギーの透過割合を測定する。セル中が真空状態での透過割合は 20% 程度である。

セルに NH_3 を適当な圧力で封入し、セルの両端に取り付けられた四重極質量分析計で、 ^{14}N と ^{15}N の初期同位体組成を測定する。

図 4.2 は ^{15}N の濃度が 99.9% の NH_3 を四重極質量分析計で測定した結果を示している。この質量スペクトルより、フラグメントは約 $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3:\text{NH}_4=0.07:0.8:1:0.003$ の割合であることがわかる。実験では ^{15}N の濃度が 10% の NH_3 を使用するので、 $^{14}\text{NH}_3$ と $^{15}\text{NH}_3$

の質量スペクトルが複雑に重なることになる。したがって同位体組成は上述のフラグメントの分岐比を用いたスペクトル解析により求めた。

初期同位体組成の測定が終了したら、レーザー光をアテネーターで適当な強度(約 57W/cm²)に調整し、セルに入射させる。レーザー照射中は、セル両端における同位体組成の時間変化、レーザー光の透過割合、セル内の圧力変化を測定した。なお測定は両端の同位体組成が平衡に達するまで約 10 秒間隔で継続した。

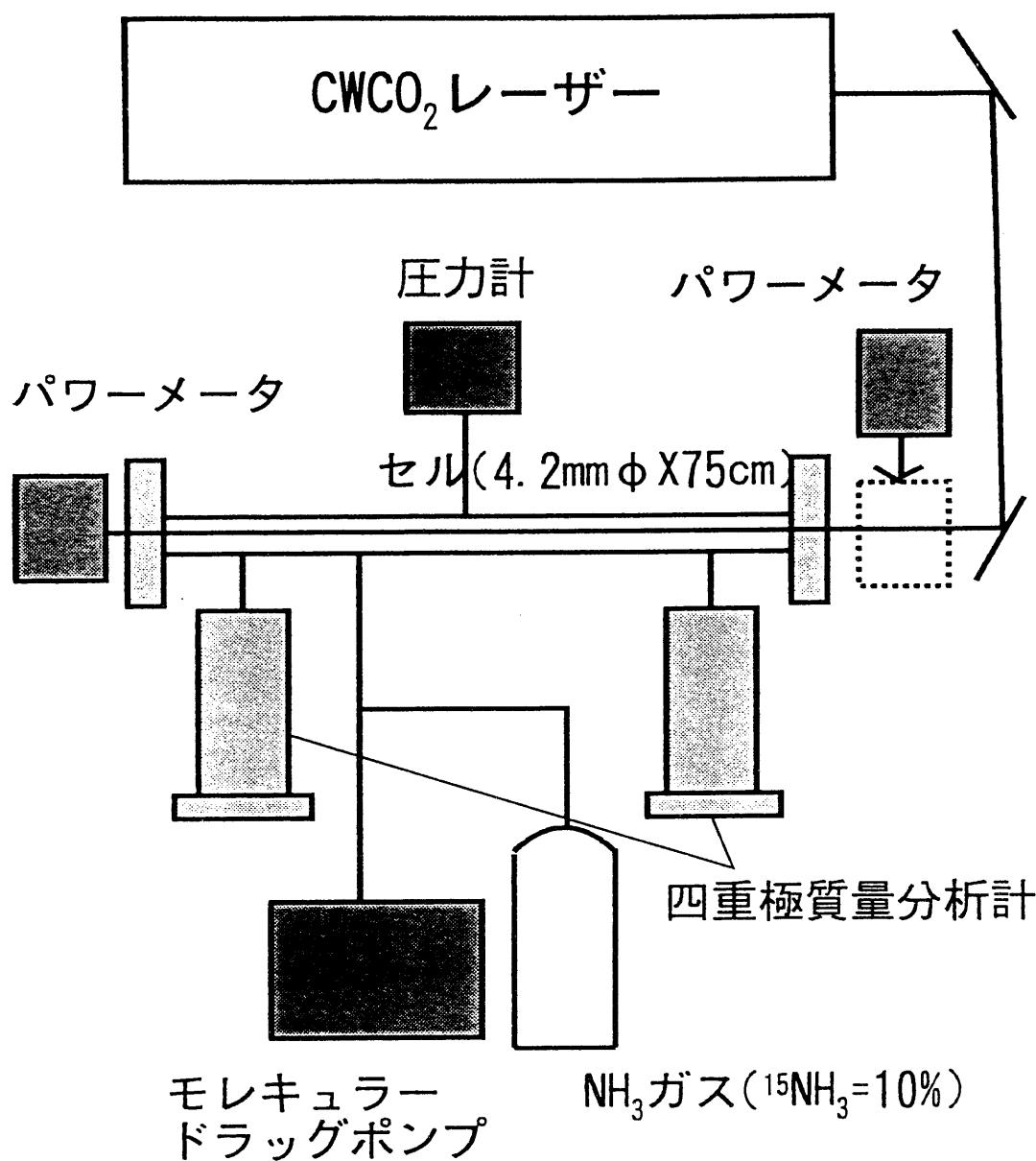


図 4.1 実験装置 (NH_3 の LID)

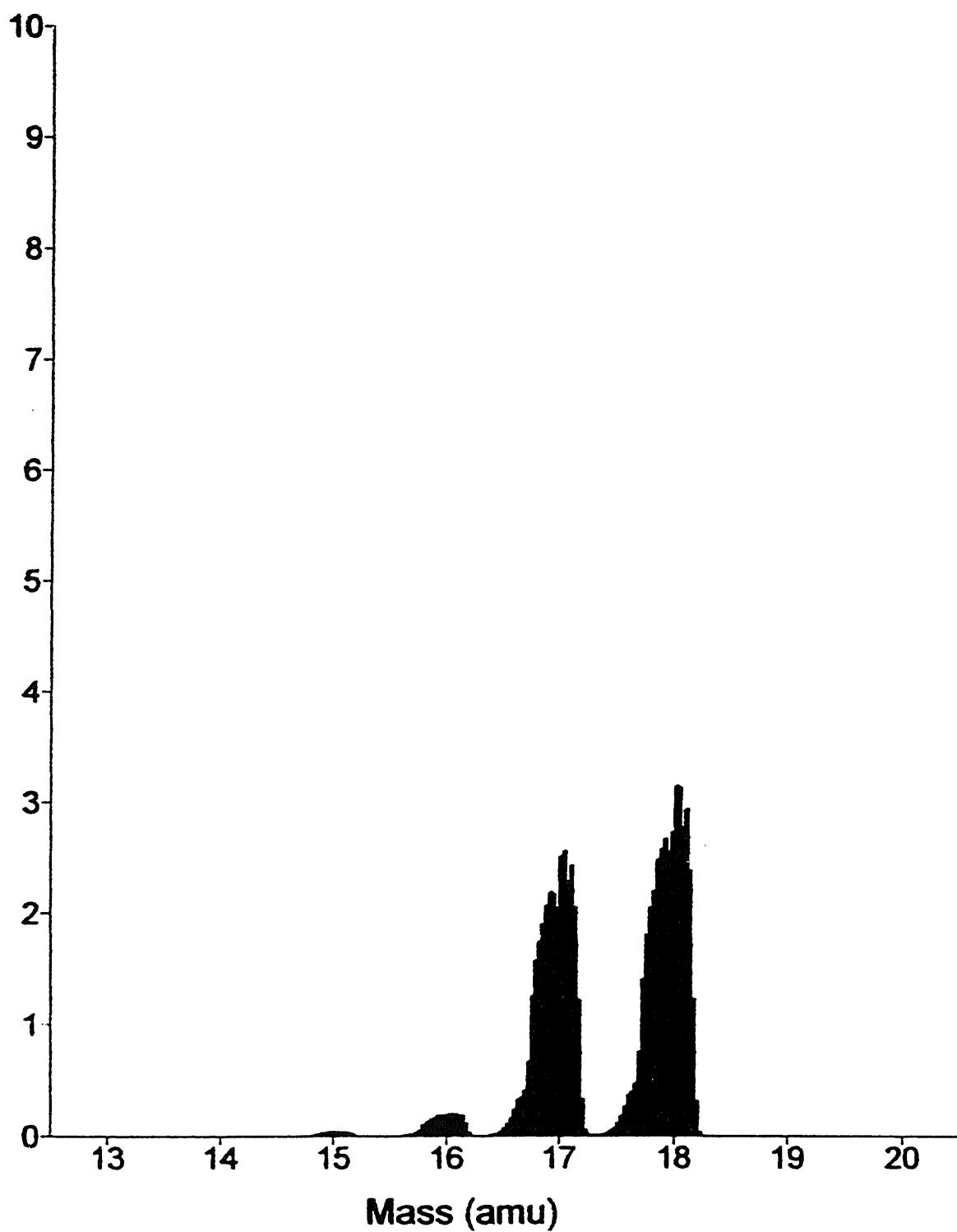


図 4.2 四重極質量分析計による $^{15}\text{NH}_3$ の質量スペクトル

5. 実験結果と考察

5. ·1 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離

図 5.1 はセル内の圧力を一定とした場合における、両端の濃度差 Δn_a (個/cm³) の吸収パワー密度 ΔS (W/cm²) に対する依存性を示したものである。濃度差は吸収パワー密度に対してほぼリニアに変化し、式(2.3)の濃度差が吸収パワー密度に比例するという理論式と定性的に一致する。このような依存性は他の研究例でも観測されている¹³⁾。

図 5.2 は単位吸収パワー密度あたりの濃度差 $\Delta n_a / \Delta S$ (個/W/cm) の圧力に対する依存性を示している。単位吸収パワー密度あたりの濃度差は 0.5Torr 付近で極大値をとる。単位吸収パワー密度あたりの濃度差は(2.3)式より、

$$\frac{\Delta n_a}{\Delta S} = -\frac{\Delta \nu}{\nu} \frac{2}{\hbar \omega v_0} \frac{v_L^{\text{eff}}}{v_0} \quad (5.1)$$

と書ける。 $\Delta n_a / \Delta S$ を変化させるパラメーターとしては、衝突頻度の相対変化 $\Delta \nu / \nu$ 、熱運動の平均速度 v_0 、 v_L^{eff} 等がある。

0.5Torr より圧力を上げると、 $\Delta n_a / \Delta S$ が減少する理由としては、熱運動の平均速度 v_0 の上昇と、吸収スペクトル幅の圧力広がりの増加が要因と考えられる。

実験中はセルに取り付けられている圧力計をモニターしていたが、初期封入圧力が高いほど、レーザー照射により大きな圧力の上昇が見られた。圧力の上昇から温度上昇を推定すると、初期封入圧力 10Torr で、20K 程度である。熱運動の平均速度と温度は(2.4)式の関係があるので、 $\Delta n_a / \Delta S$ は、この程度の温度上昇により 1 割程度減少するはずである。

ところが実際には 0.5Torr 付近での $\Delta n_a / \Delta S$ は 2×10^{13} (個/W/cm) 程度であるのに対して、10Torr 付近では 7×10^{12} (個/W/cm) 程度になってしまっており、5 割以上の減少が見られた。したがって $\Delta n_a / \Delta S$ の減少は、温度上昇ではなくて、吸収スペクトル幅の圧力広がりの増加が主要な要因であると考えられる。また 0.5Torr より圧力を下げると、 $\Delta n_a / \Delta S$ が減少するのは、飽和で均一幅が増加し、 v_L^{eff} が減少したことが主要因と考えられる。

図 5.3 は入射レーザー光強度が 94W/cm² の時の吸光係数の圧力依存性を示している。1Torr 以下の圧力では吸光係数が圧力の低下とともに単調に減少しており、飽和が顕著であることを示している。飽和に起因するパワー広がりの増加が、 v_L^{eff} の値を減少させたと考えられる。

その他の要因として、圧力の減少により分子の平均自由行程が増加し、吸光分子間の衝突よりも吸光分子とセル管壁との衝突が主要な衝突になり、実効的な $\Delta \nu / \nu$ を減少させたことが考えられる。気体分子の平均自由行程 λ は

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\pi d^2}} \quad (5.2)$$

と書ける²⁰⁾。ここで n は分子の数密度, d は分子の半径である。CH₃F の分子半径が CH₄ のレナードジョーンズパラメーター σ 程度(約 4 Å)と仮定し, 理想気体の状態方程式を用いれば,

$$\lambda(mm) = \frac{0.044}{p(Torr)} \quad (5.3)$$

となる。セルの半径は 5mm であり, レーザービームの半径は入射端付近で 4.5mm 程度である。なおビームはセルの出射端の外側で焦点を結んでおり, 出射端では半径が 3.5mm 程度まで減少する。セルの入射端付近において, レーザーの照射領域で励起された分子が, 他の分子と衝突すること無く, 管壁と衝突するには, 平均自由行程が少なくともセル半径と入射端付近のレーザービーム半径の差である 0.5mm 以上になる必要がある。このためには, (5.3)式より圧力は 0.088Torr 以下であることが必要である。 $\Delta n_a / \Delta S$ の減少はすでに 0.5Torr 程度で始まっており, 本実験の圧力範囲では, 吸光分子と管壁との衝突による $\Delta v/v$ の減少の効果は主要要因では無いと考えられる。

図 5.4 は入射パワーが約 94W/cm² の時の選択性 S の圧力依存を示している。選択性 S は以下の式により定義した。

$$S = \frac{\left(\frac{I_{13}}{I_{12}}\right)_\text{濃縮側}}{\left(\frac{I_{13}}{I_{12}}\right)_\text{劣化側}} \quad (5.4)$$

ここで I_{13} は質量分析計の ¹³CH₃F の信号強度, I_{12} は ¹²CH₃F の信号強度である。選択性 S は $\Delta n_a / \Delta S$ の場合と同様に, 0.5Torr 程度で極大値(1.18)をとることがわかる。

ここでは式(5.4)で示すように, 選択性 S の定義式の分母の同位体比は原料の比ではなく, 劣化側の比を用いている。これは原料の比を用いて整理すると, ばらつきが大きく, 再現性の無い結果となってしまうためである。

本実験では二台の質量分析計により, 濃縮側と劣化側の同位体比をリアルタイムで測定している。しかし同一条件で実験を実施しても, 濃縮側と劣化側の同位体比は実験ごとにかなり変動した。極端な場合, 同一条件で実験しても, 濃縮側はよく濃縮しているが, 劣化側は全く劣化せず天然同位体比のままであったり, 逆の場合も見いだされた。したがって原料の比を用いると, 選択性 S としてばらつきの大きな無意味な結果が得られる。一方, 濃縮側と劣化側の比を用いて整理した場合は, 比較的ばらつきの少ない有意な結果が得られた。

これを解釈すると, LID 効果により(2.3)式に従った濃度差が形成されるため, 濃縮側と劣化側の同位体比の間には相関がある。しかし濃度の絶対値は, 何らかの原因によって実

験ごとに変化しているため、濃縮側と原料の同位体比には相関が無いということになる。

この原因としては、レーザービームのアライメントのずれや、レーザーの横モードの変化等が考えられた。これらの変化はセルのエネルギー透過率に影響を与えると思われるため、セルのエネルギー透過率が濃縮側と劣化側の同位体比に与える影響を調べたが、依存性は見いだされなかった。

図 5.5 にはセルに入射するレーザー光の強度が $94\text{W}/\text{cm}^2$ の時の、両端の濃度差 Δn_a が平衡に達するまでに要する時間 τ の圧力依存性を示した。時間 τ は圧力 P に対して単調に増加することがわかる。

非常に初等的なモデルではあるが、濃度差 Δn_a を形成するために、これだけの濃度差に相当する分子がセルの端から端まで移動したと仮定する。セルの長さを L とし、LID 効果によるドリフト速度を v_{dr} とすれば、 τ は以下のように書ける。

$$\tau = \frac{L}{v_{dr}} \quad (5.5)$$

ところでドリフト速度 V_{dr} は(2.1)式で示したが

$$v_{dr} = \frac{n_e}{n_a} \frac{\Delta \nu}{\nu} v_L^{eff} \quad (5.6)$$

である。 n_e は上準位に励起された粒子で速度が変化する衝突を経験していないものの数密度であるので、レーザー光の吸収パワー密度に比例するはずである。したがって

$$n_e \propto I(1 - e^{-APL}) \quad (5.7)$$

と書ける。ここで A は吸光係数である。また n_a は吸光粒子の数密度であるが、気体の状態方程式より

$$n_a \propto \frac{P}{RT} \quad (5.8)$$

である。ここで R は気体定数、 T は温度である。 $\Delta \nu / \nu$ は圧力の変化に対して変化しないはずである。したがって τ は

$$\tau \propto \frac{P}{(1 - e^{-APL}) v_{dr}^{eff}} \quad (5.9)$$

と書ける。また v_L^{eff} に関しても、吸収スペクトル幅の圧力広がりの増加により、単調に減少すると考えられるので、 τ は圧力に対して単調に増加することがわかる。

5. 2 $^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフト効果による窒素 15 の同位体分離

図 5.6 はセル両端における、同位体比 A のレーザー照射時間に対する変化を示している。同位体比 A は以下の式で定義する。

$$A = \frac{\left(\frac{I_{15}}{I_{14}} \right)_{\text{照射中}}}{\left(\frac{I_{15}}{I_{14}} \right)_{\text{照射前}}} \quad (5.10)$$

ここで I_{15} は質量分析計の $^{15}\text{NH}_3$ の信号強度、 I_{14} は $^{14}\text{NH}_3$ の信号強度である。もし A が 1 より大きくなれば、窒素 15 が濃縮されたことになり、1 より小さくなれば窒素 15 が劣化したことになる。図 5.6 を見ると、レーザー光入射側で、同位体比 A は時間が経過するに従い、1 より増加するので、窒素 15 が濃縮していることがわかる。逆に出射側では、同位体比 A は時間が経過するに従い、1 より減少するので、窒素 15 が劣化していることがわかる。

図 5.7 は平衡状態における分離係数 S の圧力依存を示している。平衡状態における分離係数 S は以下の式により定義する。

$$S = \frac{A_{\text{濃縮側}}}{A_{\text{劣化側}}} \quad (5.11)$$

ここで $A_{\text{濃縮側}}$ は平衡時の濃縮側の窒素 15 と 14 の同位体比、 $A_{\text{劣化側}}$ は劣化側の同位体比である。平衡状態における分離係数 S は 3.2Torr 程度で極大値 1.14 をとることがわかる。

図 5.8 は両端の濃度差 Δn_a (mol/cm^3) の吸収パワー密度 ΔS (W/cm^2) に対する依存性を示したものである。濃度差は吸収パワー密度に対してほぼ比例し、式(2.3)の濃度差が吸収パワー密度に比例する理論式と定性的に一致する。このような依存性は CH_3F 等を用いた他の研究例でも観測されている¹³⁾。図の近似直線の勾配より、単位吸収パワー密度でセル両端に形成される濃度差として $\Delta n_a / \Delta S = 1.93 \times 10^{-11}$ ($\text{mol}/\text{W}/\text{cm}$) が得られる。

図 5.9 には濃度差 Δn_a (mol/cm^3) が平衡に達するまでに要する時間 τ (sec) の圧力依存性を示した。時間 τ (sec) は圧力 P (Torr) に対して単調に増加することがわかる。

図 5.10 はガスが単位エネルギーを吸収した時に、セルの両端に形成される分子数差 (エネルギー効率) の圧力依存を示している。エネルギー効率 ε (mol/J) は以下の式で定義する。

$$\varepsilon = \frac{(V_E C_E - V_D C_D)}{\tau \Delta W} \quad (5.12)$$

ここで V_E (cm³) 及び V_D (cm³) は、それぞれ濃縮側及び劣化側のバラスト体積、 C_E (mol/cm³) 及び C_D (mol/cm³) は、それぞれ濃縮側及び劣化側の ¹⁵NH₃ の濃度、 τ (sec) はセルの両側の濃度差が平衡に達するまでに要する時間、 ΔW (W) はガスに吸収されたパワーである。図 5.10 を見ると、エネルギー効率 ε (mol/J) は圧力に対して単調に減少することがわかる。

例えば圧力 3.2Torrにおいて、エネルギー効率 ε は 3.25×10^{-11} (mol/J) である。この値より 1 分子を分離するのに必要なエネルギーを求めるとき、319(keV) が得られる。

以上の試験から得られた結果を基に、操作圧力 3.2Torr で、濃度 99.9% の窒素 15 原子を年間 1Ton 生産できるプラントの概要を見積もってみる。プラントの設備費の多くをしめると思われるレーザー装置に着目する。

99.9%まで濃縮するのに必要な吸収パワー密度は、 $\Delta n_a / \Delta S = 1.93 \times 10^{-11}$ (mol/W/cm) が全ての条件において一定であると仮定し、気体の状態方程式

$$\Delta n_a = \frac{P(X_p - X_w)}{RT} \quad (5.13)$$

(ここでセル圧力 $P = 3.2$ Torr、製品側窒素 15 存在率 $X_p = 0.999$ 、劣化側窒素 15 存在率、 $X_w \approx 0$ 、ガス定数 $R = 6.23 \times 10^4$ (Torr/cm³/K)、温度 $T = 300$ K と仮定) を用いれば、

$$\Delta S = 8.86 \text{ (kW/cm}^2\text{)}$$

となる。

また圧力 3.2Torr のとき、エネルギー効率 $\varepsilon = 3.25 \times 10^{-11}$ (mol/J) である。この値から 1ton の窒素 15 原子を分離するのに必要なエネルギーを求めるとき 2.05×10^{15} (J) となる。

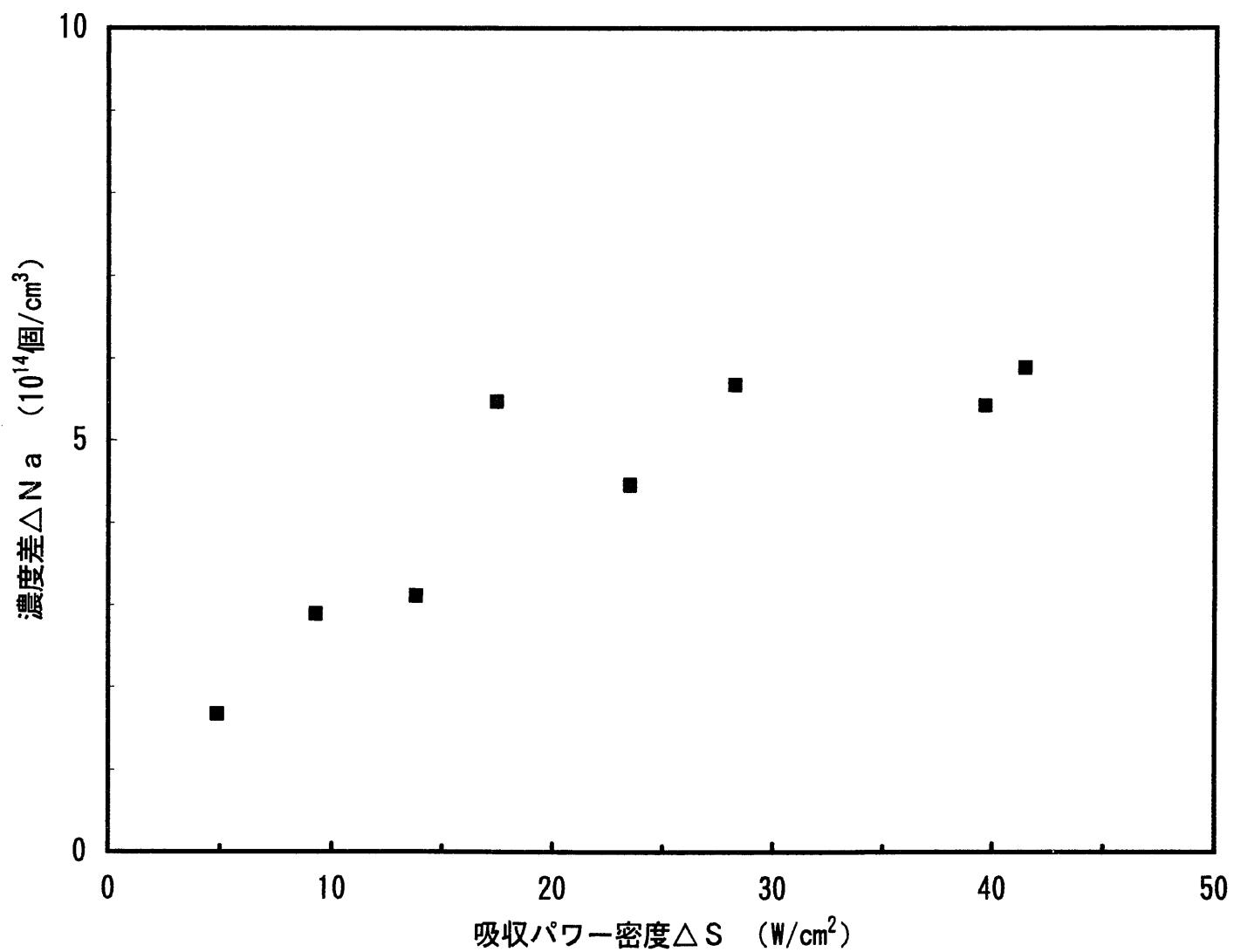


図5.1 セルの両端に形成される濃度差の吸収パワー密度依存性
(セル圧力 1.26 Torr)

-81-

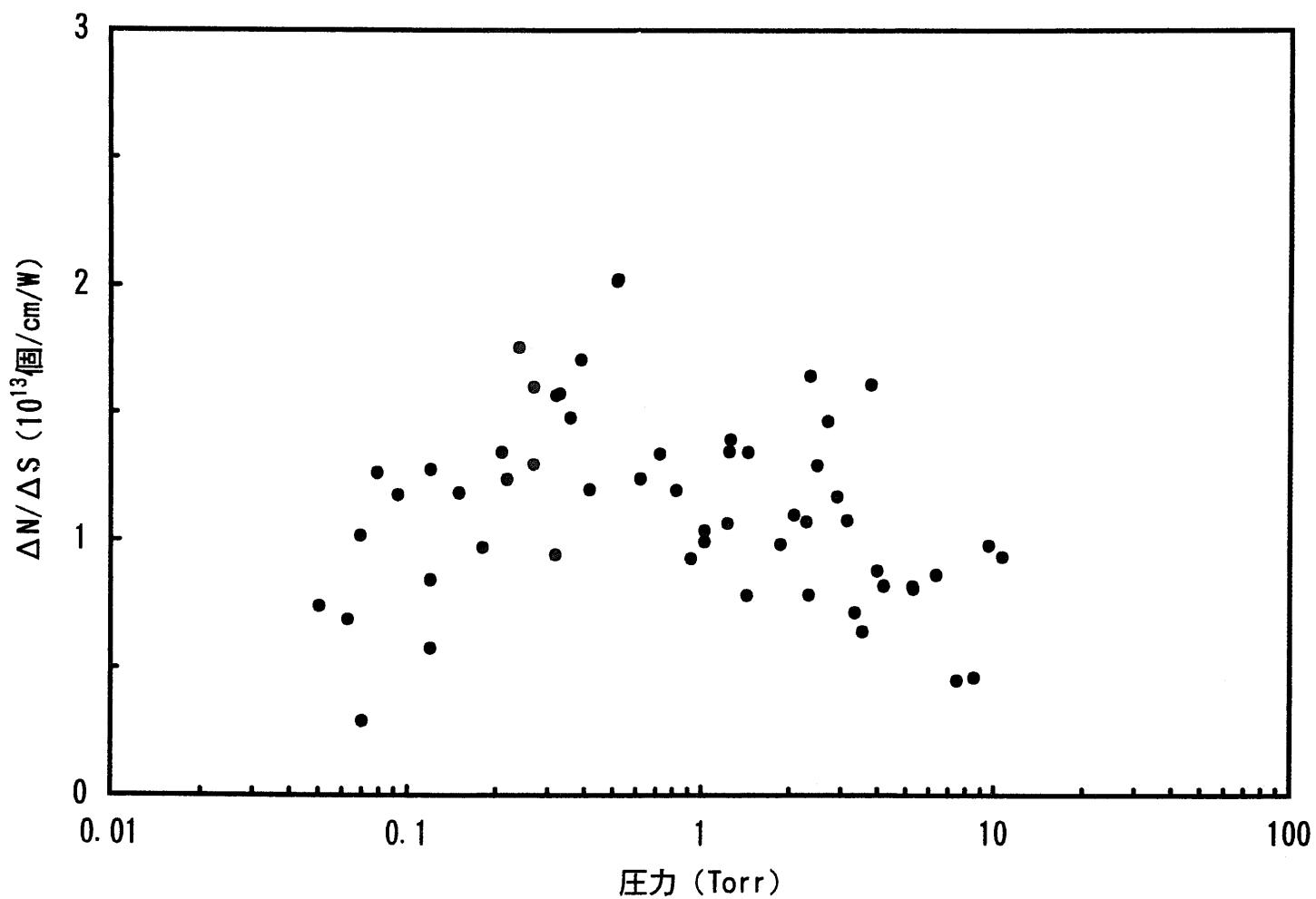


図5.2 単位吸収パワー密度あたりの濃度差 ($\Delta N / \Delta S$) の圧力依存性

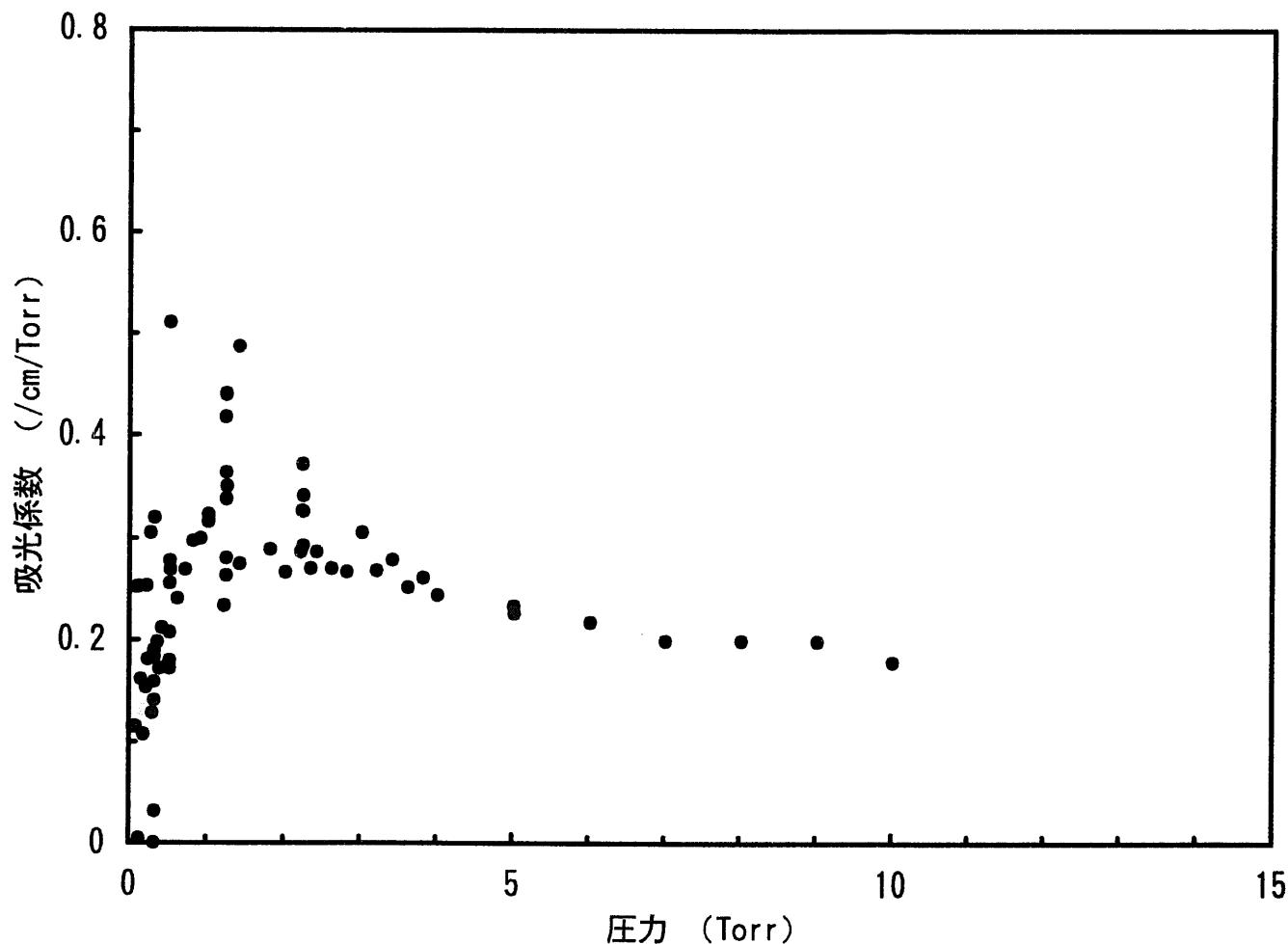


図5.3 吸光係数の圧力依存性
入射レーザー光強度 $94\text{W}/\text{cm}^2$

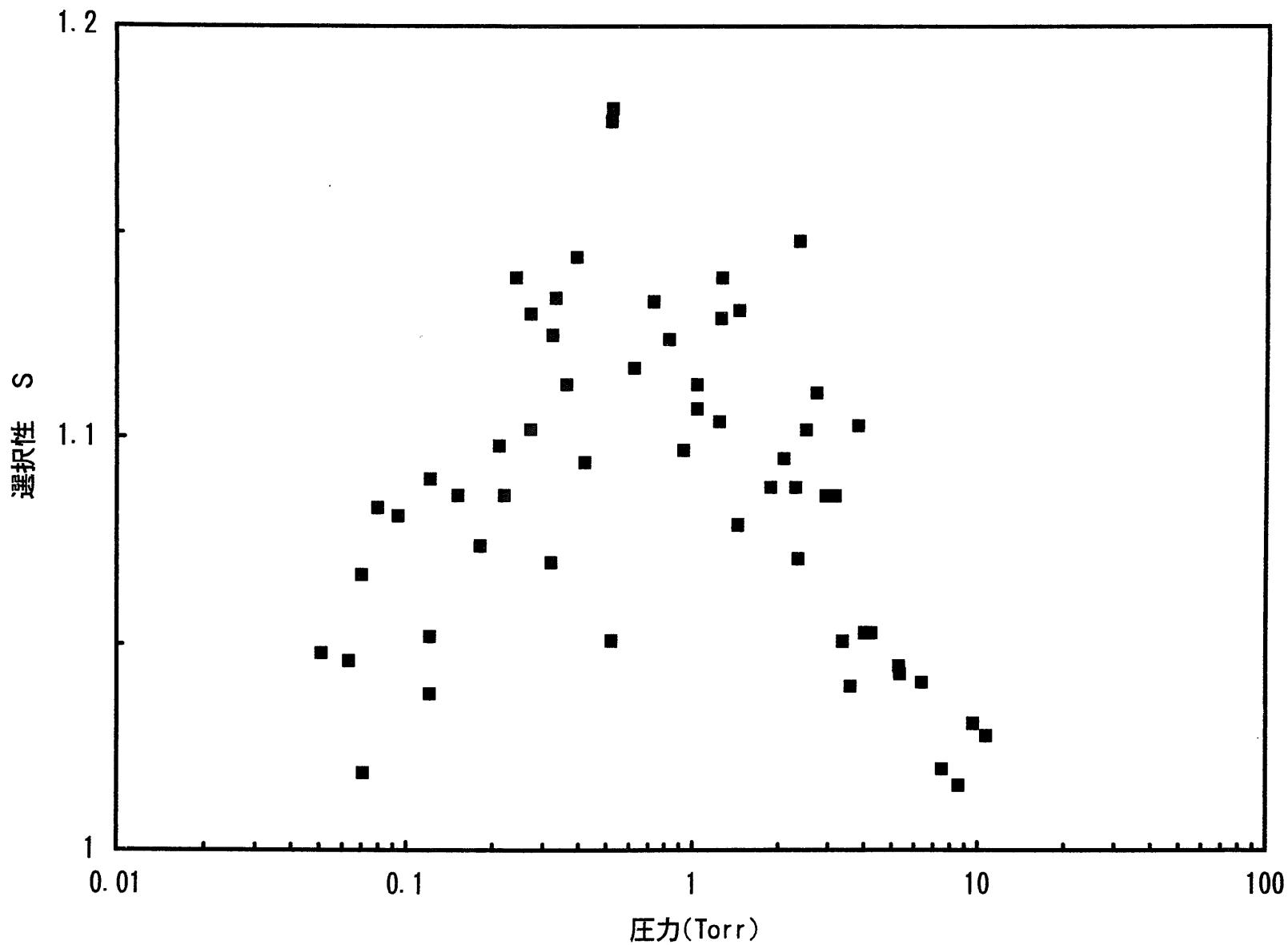


図5.4 選択性 S の圧力依存性
入射レーザー光強度 $94\text{W}/\text{cm}^2$

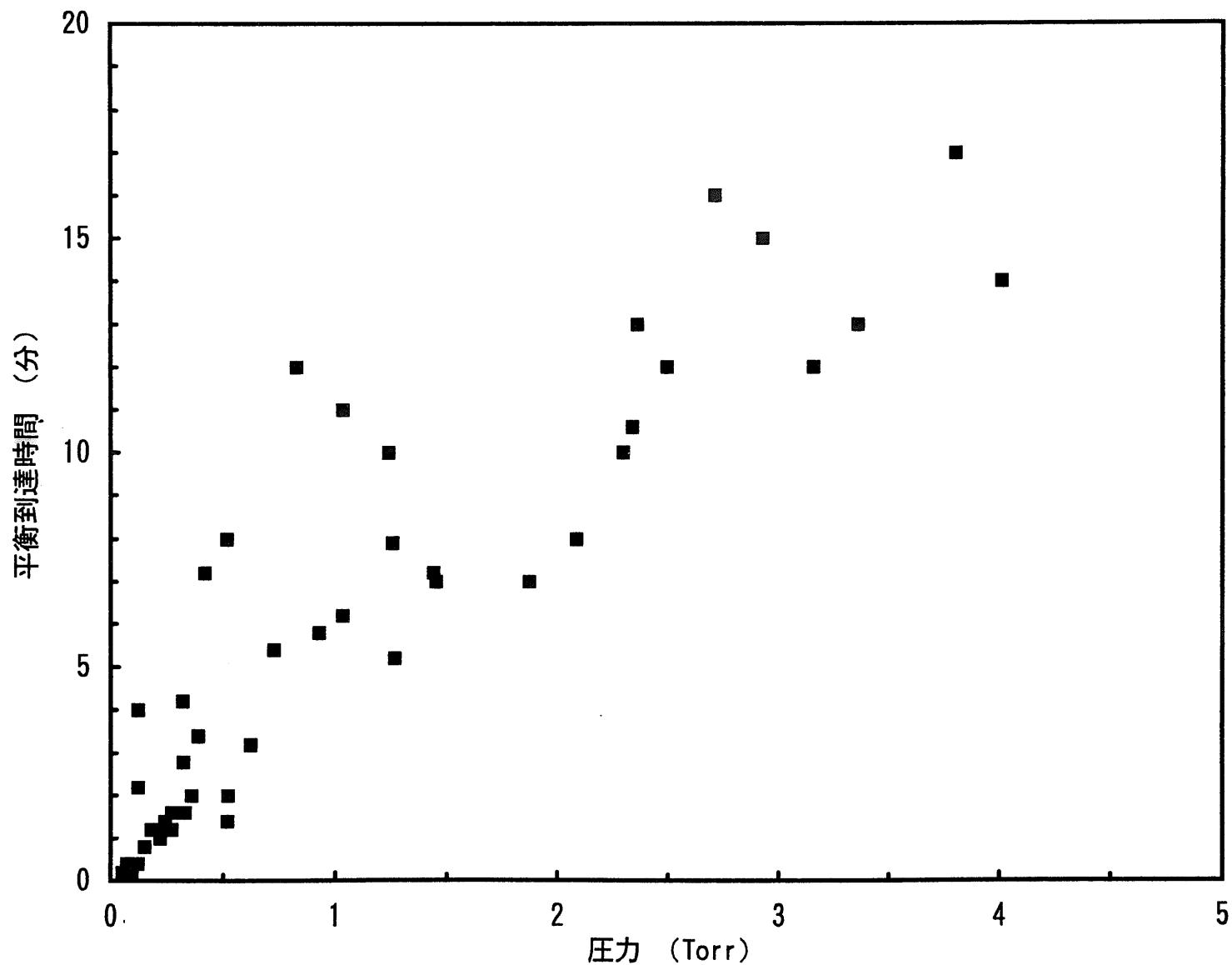


図5.5 両端の濃度差 (ΔNa) が平衡に達するまでに要する時間の圧力依存性
入射レーザー光強度 $94W/cm^2$

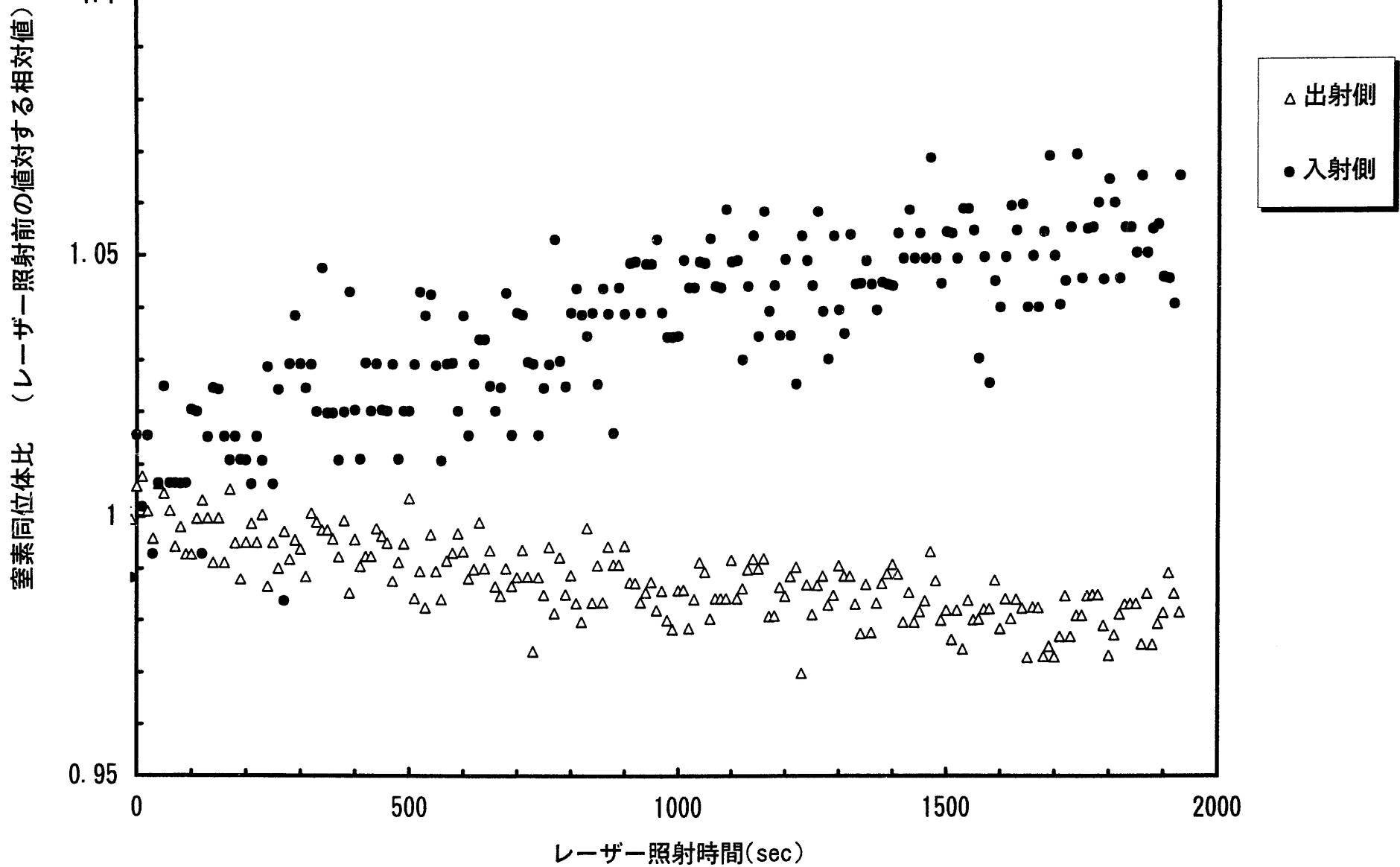


図5.6 セル両端での窒素同位体比の時間変化

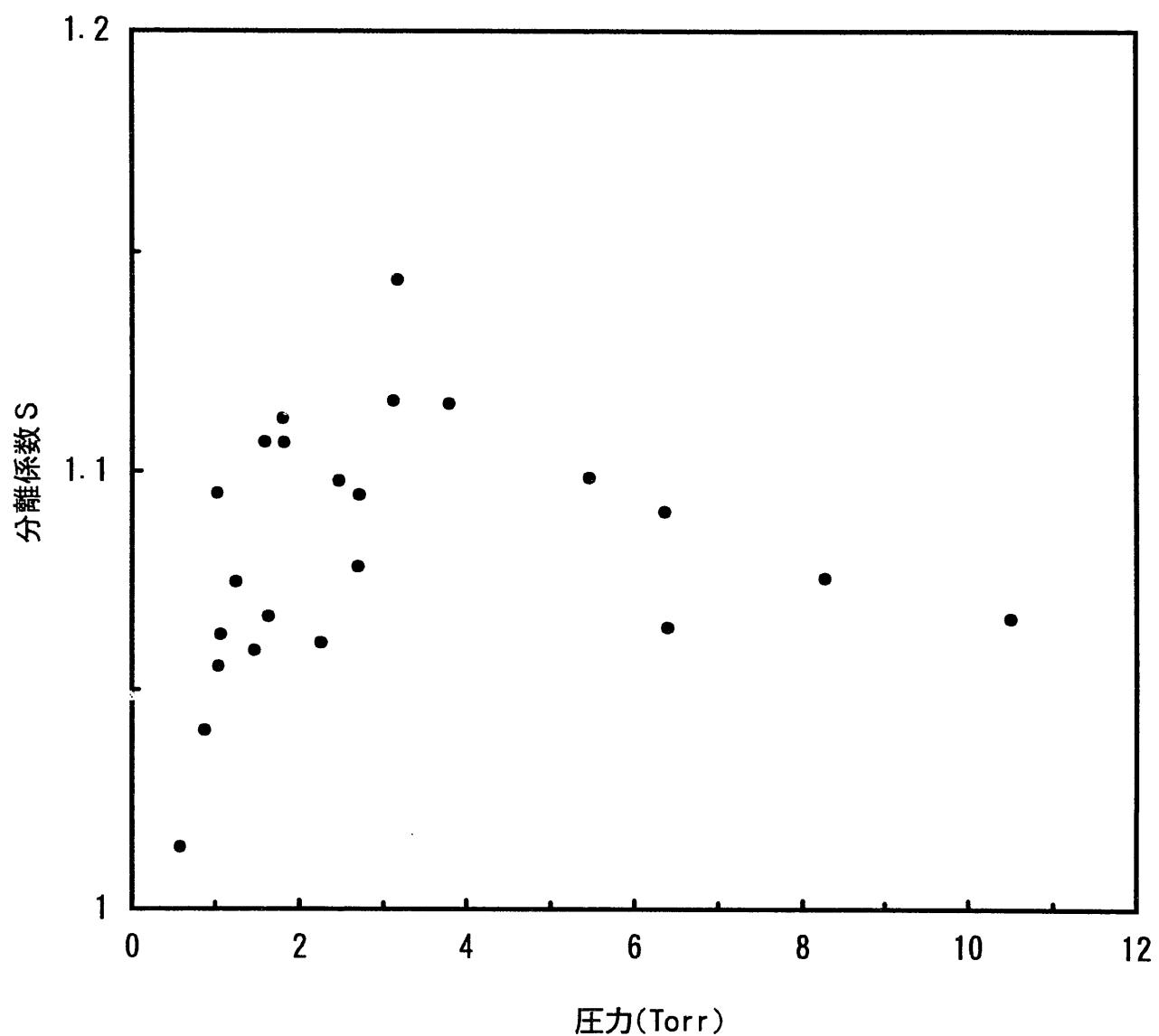


図5.7 分離係数 S の圧力依存性

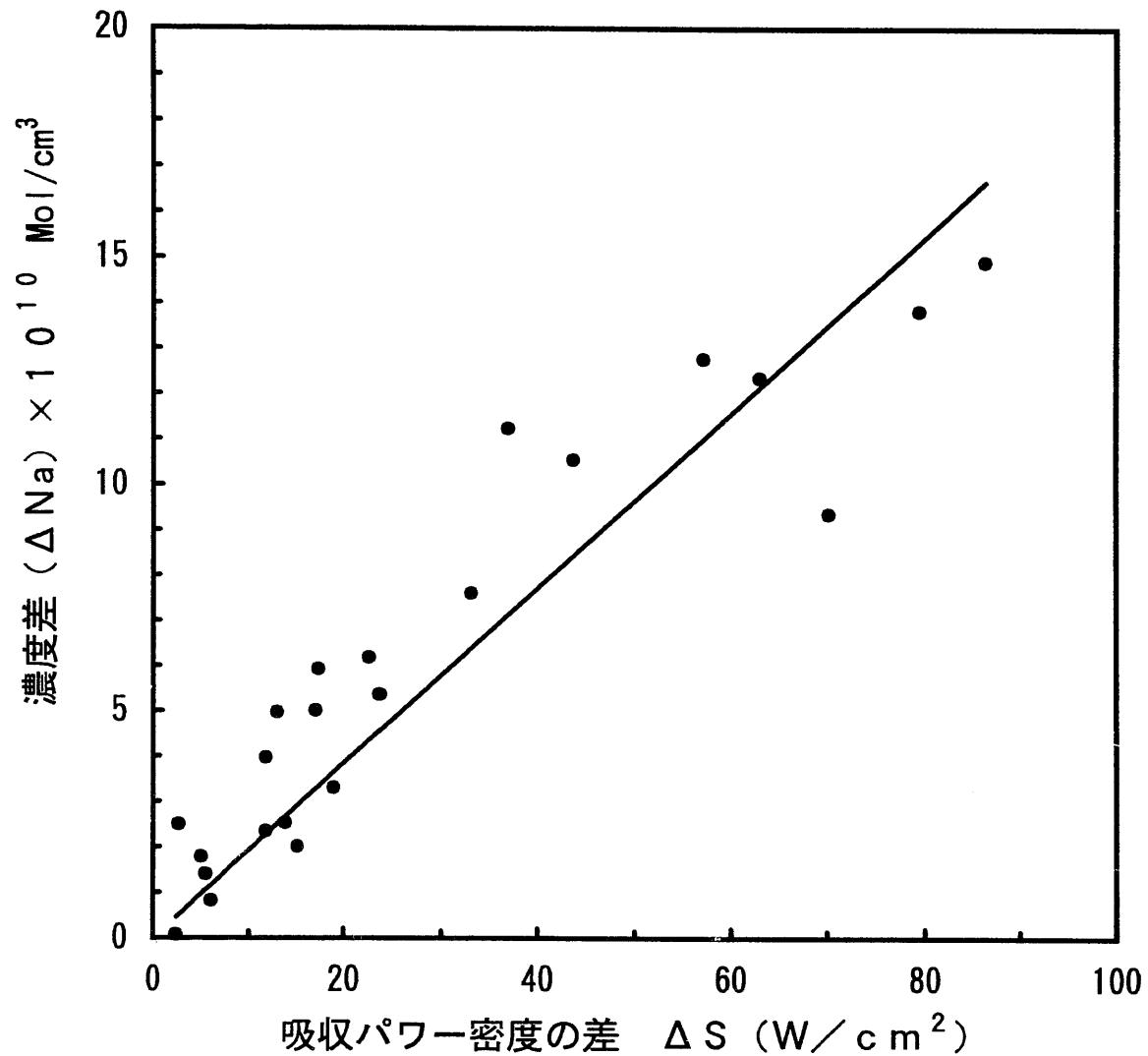


図5.8 濃度差と吸収パワー密度の関係
 ^{15}N の同位体分離

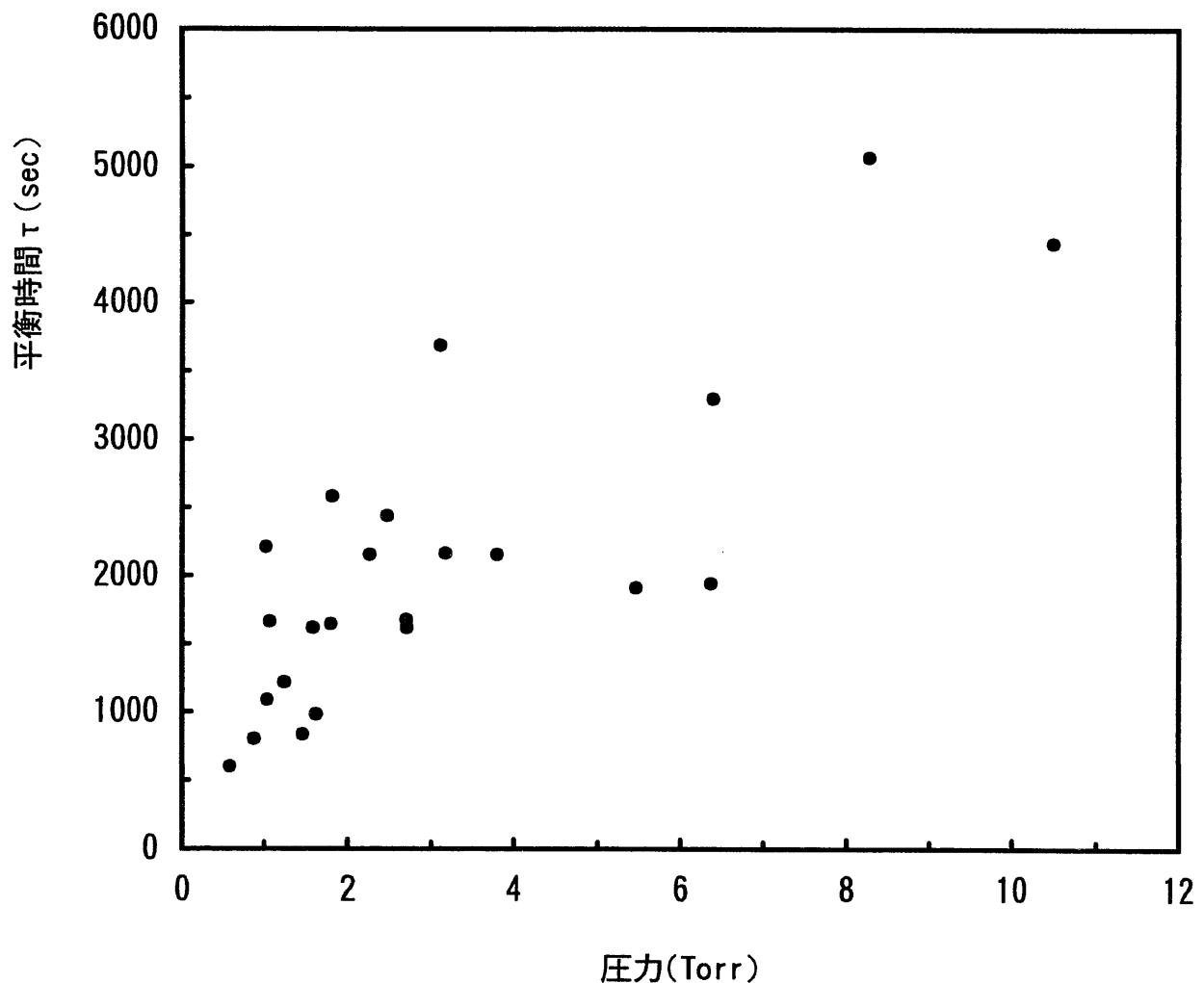


図5.9 平衡時間 τ の圧力依存性

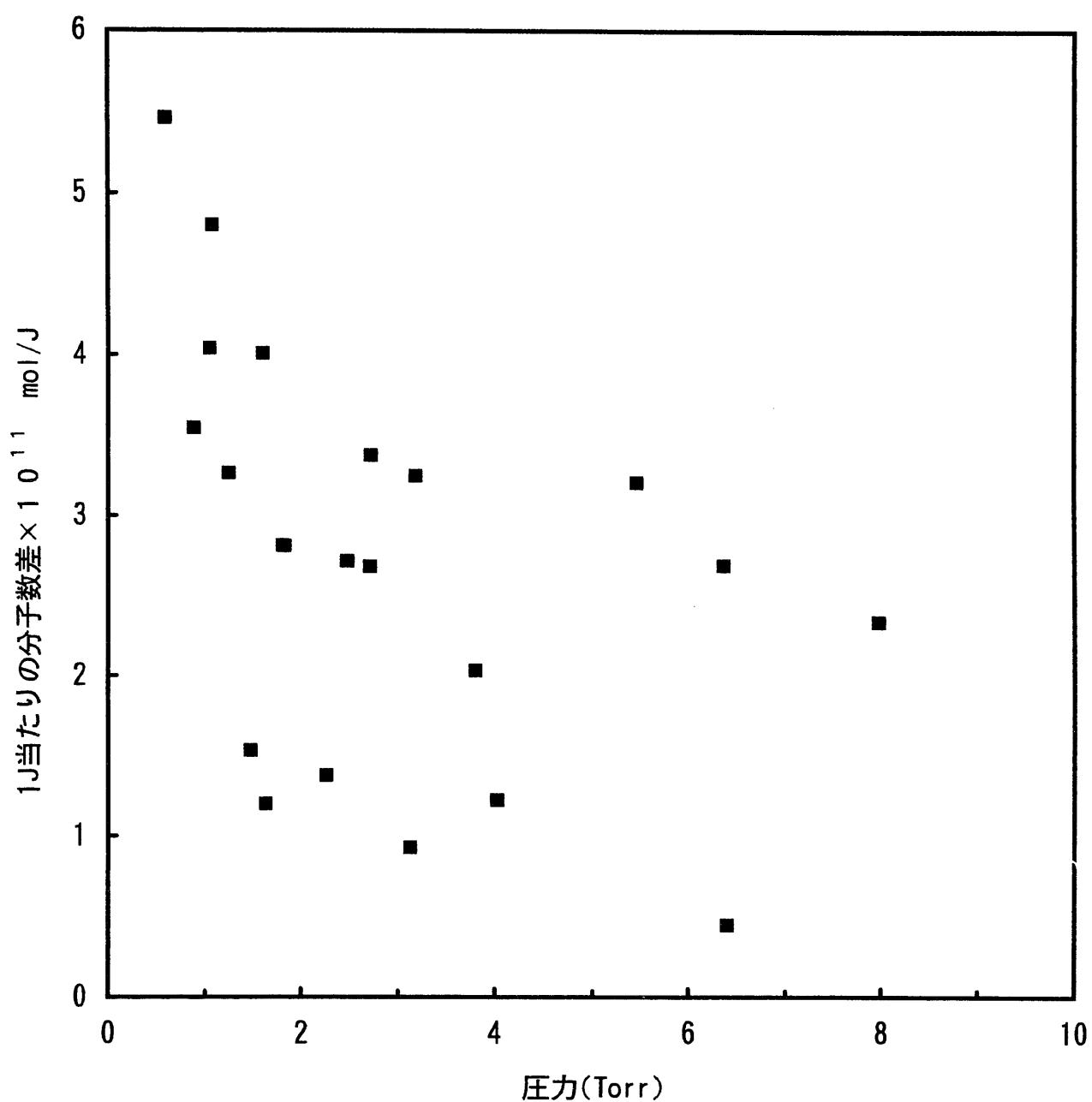


図5.10 エネルギー効率の圧力依存性
 ^{15}N の同位体分離

6. おわりに

6. 1 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離

$^{13}\text{CH}_3\text{F}$ の光ドリフト効果による炭素 13 の同位体分離の研究により以下の知見が得られた。

- (1) 濃度差 Δn_a (個/cm³) は吸収パワー密度 ΔS (W/cm²) に比例し、他の実験研究例と同様に、LID の理論式に従うことを確認した。
- (2) 単位吸収パワー密度あたりの濃度差 $\Delta n_a/\Delta S$ (個/W/cm) の圧力依存性は 0.5Torr 付近で極大値をとる。0.5Torr 以上で減少するのは、吸収スペクトル幅の圧力広がりの増加によるものと考えられる。0.5Torr 以下で減少するのは、吸収が飽和して、パワー広がりが増加したことによるものと考えられる。
- (3) 同位体選択性 S としては、最大値 1.18 が得られ、 $\Delta n_a/\Delta S$ の場合と同様に、0.5Torr 程度で極大値をとる。
- (4) 両端の濃度差 Δn_a が平衡に達するまでに要する時間は 圧力に対して単調に増加する。

6. 2 $^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフト効果による窒素 15 の同位体分離

ロシア人 Folin らの研究を参考に、 $^{15}\text{NH}_3$ の光ドリフトに関する基礎試験を実施し、この方法により窒素 15 の分離が原理的に可能であることを確認した。この試験で確認できた分離係数は、最大で 1.14 であった。基礎試験から得られたデータを用いて、濃度 99.9% の窒素 15 原子の年産 1ton の場合のプラント規模を推定したが、1ton の窒素 15 原子を分離するのに必要なエネルギーを求めるとき 2.05×10^{15} (J) となる。

参考文献

- 1) F.Kh.Gelmukhanov and A.M.Shalagin,JETP Lett.**29**,711(1979).
- 2) V.N.Panfilov,V.P.Strunin,P.L.Chapovskii and A.M.Shalagin,JETP Lett.**33**,48(1981).
- 3) P.L.Chapovskii,Sov.J.Quantum Electron **18**,470(1988).
- 4) A.K.Folin and P.L.Chapovskii,JETP Lett.**38**,549(1983).
- 5) G.J.van der Meer,J.Smeets,S.P.Pod'yachev and L.J.F.Hermans,
Phys.Rev.A **45**,1303(1992).
- 6) H.G.C.Werij and J.P.Woerdman,Phys.Rep.**3**,145(1988).
- 7) A.D.Steater,J.Mooibroek and J.P.Woerdman,Appl.Phys.Lett.**52**,602(1987).
- 8) C.Hradecny,J.Slovak,T.Tethal,I.M.Yermolayev and E.V.Podivilov,
Phys.Rev.A **51**,3374(1995).
- 9) M.A.Vaksman and A.Ben-Reuven,Surf.Sci.**287/288**,196(1993).
- 10) P.L.Chapovskii,Chem.Phys.**97**,449(1985).
- 11) S.N.Atutov,S.P.Pod'yachev and A.M.Shalagin,Opt.Commun.**83**,307(1991).
- 12) Yu.P.Gangrsky,C.Hradecny and B.N.Makarov,Hyperfine Interact.**61**,1411(1990).
- 13) V.N.Panfilov,V.P.Strunin and P.L.Chapovskii,JETP **58**,510(1983).
- 14) G.J.van der Meer,R.W.Hoogeveen and L.J.F.Hermans,Phys.Rev.A **39**,5237(1989).
- 15) G.J.van der Meer,B.Broers,P.L.Chapovsky,L.J.F.Hermans,J.Phys.B **25**,5359(1992).
- 16) P.L.Capovskii and A.M.Shalagin,Sov.J.Quantum Electron **16**,1649(1987).
- 17) A.K.Folin and P.L.Chapovskii,JETP Lett.**38**,549(1983).
- 18) G.J.van der Meer,H.I.Bloemink,E.R.Eliel and L.J.F.Hermans,
J.Mol.Spectrosc.**153**,419(1992).
- 19) A.E.Bakarev,A.L.Makas,P.L.Capovskii,Sov.J.Quantum Electron **16**,16(1986).
- 20) 中川勝,気体分子運動論(共立出版,1983).