

分子配列制御を利用した同位体選択的イオン化

(1原子力機構・関西, 2東大院・総合文化, 3分子研)

○赤木 浩¹、笠嶋 辰也¹、熊田 高之¹、板倉 隆二¹、横山 淳¹、長谷川宗良²、大島 康裕³

[緒言] 非断熱分子配列[1]と、角度依存非共鳴多光子イオン化[2]を利用した同位体分離法を提案し、その原理実証のために同位体選択的イオン化実験を行った。二原子分子などの小分子の同位体混合ガスに直線偏光・短パルスレーザー光を照射すれば、回転ラマン遷移によりコヒーレントな回転励起状態が生成し、結果として分子は偏光方向に配列する[1]。この配列が揃った状態は時間の経過とともに崩れていくが、回転周期後に再び配列状態が回復する。その回転周期は同位体分子で異なるため、特定の同位体分子だけが配列したタイミングで直線偏光・短パルスレーザー光をもう1パルス照射し、非共鳴多光子イオン化を起こす。イオン化確率は分子軸と偏光方向のなす角に依存するため[2, 3]、イオン化光の偏光を適切な方向に向けることで、配列した同位体分子を選択的にイオン化できる。

この方法を、分子振動エネルギー差を利用する一般的レーザー同位体分離と比較すると、以下の2つの利点が挙げられる。

- ① 一般的方法では振動遷移にレーザー波長を合わせる必要がある。しかし、技術的に困難な波長があるため、適応できる分子に制限がある。一方、本方法は共鳴過程を使わないため、レーザー波長を調整する必要が無い。従って、原理的に全ての分子に対して適応が可能である。
- ② 一般的方法を重元素に適応した場合、同位体分子間の振動エネルギー差が減少するためにスペクトル重なりが大きくなり、同位体選択性が低下する(表 1)。一方、回転周期差は同位体質量に依存しないため、重元素に対しても選択性が低下しない[4]。従って、重元素同位体の高効率分離が実現する可能性がある。

表 1. 等核2原子分子に対する分子レーザー同位体分離法の比較[4]

	利用する物理量	同位体質量 m_i への依存性	特徴
一般的分子レーザー法	振動エネルギー差 ΔV_{vib}	$\Delta V_{\text{vib}} \propto \sqrt{\frac{1}{m_i}} - \sqrt{\frac{1}{m_i + \Delta m}}$	大きな m_i でエネルギー差減少
本方法	回転周期差 ΔT_{rot}	$\Delta T_{\text{rot}} \propto \Delta m$	質量差 Δm に依存し、 m_i に依存しない

本研究では、分子配列制御と多光子イオン化を利用したレーザー同位体分離を実証するため、窒素分子の同位体混合ガス($^{14}\text{N}_2$ と $^{15}\text{N}_2$)を対象に実験を行い、本方法の有用性を示した。

[実験方法] 短パルスレーザー光(中心波長 795nm、パルス幅 70 fs)をマイケルソン干渉計を使って分子配列光とイオン化光に分けた。真空チャンバー内に導入した $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2/\text{Ar}$ 混合ガス(混合比 $^{14}\text{N}_2: ^{15}\text{N}_2: \text{Ar} = 1:1:6$)に対し、分子配列光とイオン化光をレンズで集光して照射し、生成する $^{14}\text{N}_2^+$ および $^{15}\text{N}_2^+$ イオンを飛行時間型質量分析装置で同位体を選別して検出し、イオン収量 $I(^i\text{N}_2^+)$ ($i=14$ または 15)を得た。分子配列ーイオン化パルス間の遅延時間に対するイオン収量比 $\alpha [= I(^{15}\text{N}_2^+)/I(^{14}\text{N}_2^+)]$ を基に、同位体選択性の評価を行った。なお、分子配列光とイオン化光の偏光方向は互いに平行とした。 N_2 の非共鳴多光子イオン化は、偏光方向が分子軸に平行なときに優先的に進行するため[3]、 N_2 が偏光方向に配列した時はイオン収量のピークが現れ、反配列(分子が偏光

方向に対して垂直な平面内にある状態)した時はディップが現れる。

[結果と考察] Fig. 1(a)は、遅延時間 0~5 ps における $^{14}\text{N}_2^+$ (青・破線)および $^{15}\text{N}_2^+$ (赤・実線)イオン収量、(b)はイオン収量比 α の遅延時間依存性である。 $^{14}\text{N}_2$ 分子に対する過去の実験から[5]、この時間領域では、0.25 回転周期(2.1 ps)に反配列し、0.5 周期(4.2 ps)には一旦配列してから反配列することが分かっている。本実験で得られた $^{14}\text{N}_2^+$ 収量にも、2.1 ps 付近で弱いディップが、4.2 ps 付近で強いピークとディップの対が現れており[Fig 1(a)の青・破線]、過去の実験結果[5]を良く再現している。

一方、 $^{15}\text{N}_2$ の回転周期は $^{14}\text{N}_2$ の約 15/14 倍(~1.07)になる。従って $^{15}\text{N}_2$ の 0.25 および 0.5 周期は 2.2 ps および 4.5 ps と、 $^{14}\text{N}_2$ よりいくぶん遅くなるはずである。予想通りに、 $^{15}\text{N}_2^+$ 収量には、2.2 ps に弱いピーク、4.5 ps 付近に強いピークとディップが観測された[Fig 1(a)の赤・実線]。また $^{15}\text{N}_2$ の 0.25 周期(2.2 ps)にはピークが現れており、 $^{14}\text{N}_2$ の場合とは異なっている。この違いは $^{14}\text{N}_2$ と $^{15}\text{N}_2$ の核スピン統計の違いから理解できる[6]。

収量比 α [Fig. 1(b)]には、0.25 周期(2.2 ps)で 1.08 の弱いピークが、0.5 周期(4.3 ps)で 1.18 の強いピークが現れた。すなわち、これらの遅延時間では、 $^{15}\text{N}_2$ を優先的にイオン化できた。

遅延時間 63 ps が $^{14}\text{N}_2$ の 7.5 周期に相当するのに対し、 $^{15}\text{N}_2$ では半周期分少ない 7 周期に相当するため、各同位体イオンのピークとディップが逆位相になる。従って、わずかに遅延時間を変えるだけで、 $^{14}\text{N}_2$ のイオン化と $^{15}\text{N}_2$ のイオン化を、それぞれ高い選択性で実現できるはずである。遅延時間 60~65 ps での実験結果を Fig. 2(a)および(b)に示す。期待通り、各イオン収量は 63 ps 付近で逆位相となり[Fig. 2(a)]、収量比 α は急激な変化を示した[Fig. 2(b)]。遅延時間 62.8 ps での α は 0.85 であり、 $^{14}\text{N}_2$ を優先的にイオン化することが出来た。その 0.2 ps 後(63.0 ps)には、 α は 1.22 と 0.5 周期よりも高いピークを示し、 $^{15}\text{N}_2$ に対する高い選択性を得られることを実証した。

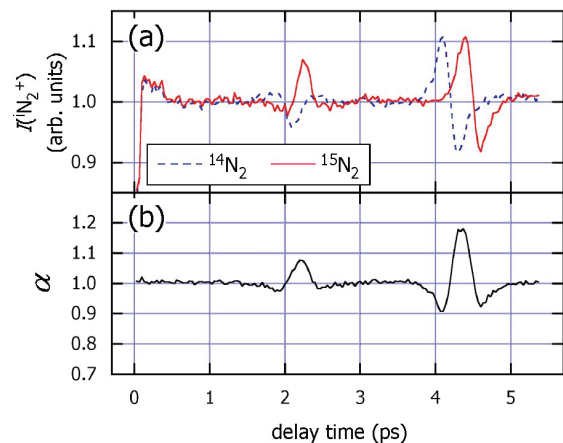


Fig. 1 遅延時間 0~5 ps における実験結果。(a) $^{14}\text{N}_2^+$ イオン(青・破線)および $^{15}\text{N}_2^+$ イオン(赤・実線)収量の遅延時間依存性。(b)イオン収量比 α の遅延時間依存性。

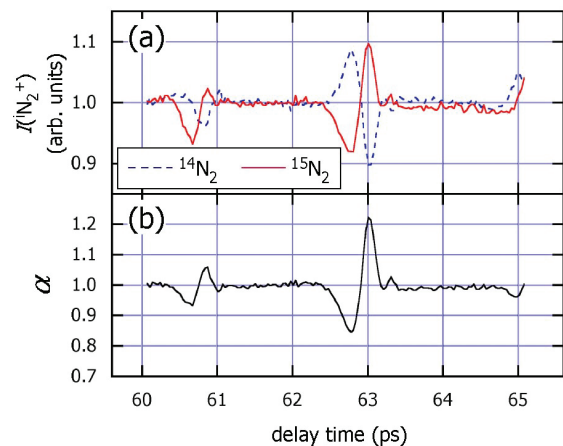


Fig. 2 遅延時間 60~65 ps における実験結果。

[参考文献] [1] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 053002 (2008).
 [2] R. Itakura, H. Hasegawa, Y. Kurosaki, A. Yokoyama, and Y. Ohshima, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11202 (2010).
 [3] D. Pavičić, K.F. Lee, D.M. Rayner, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007)

[4] H. Akagi, H. Ohba, K. Yokoyama, A. Yokoyama, K. Egashira, and Y. Fujimura, *Appl. Phys. B*, **95**, 17 (2009).
 [5] P.W. Dooley, I.V. Litvinyuk, K.F. Lee, D.M. Rayner, M. Spanner, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, *Phys. Rev. A* **68**, 023406 (2003)
 [6] S. Fleischer, I.Sh. Averbukh, Y. Prior, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 093002 (2007)