氏　名	馬（マ）　培華（ペイホア）
学位(専攻分野)	博　士　（学　術）
学位記番号	博　乙　第　12　号
学位授与の日付	平成 5 年 11 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	**Infrared Laser Chemistry.** **— Laser Separation of Carbon Isotopes** **(赤外レーザー化学-炭素同位体のレーザー分離)**
審査委員	(主査) 教授 荒井重義 教授 濵之上熊男　教授 山中寛城　教授 寺本正明

論文内容の要旨

(1) 炭素同位体のレーザー分離[1-7、9]

1970年代の中頃、低圧の多原子分子に、高出力の赤外レーザーのパルス光を照射すると、個々の分子が多数の光子を吸収して分解することが見出された。この様な現象は赤外多光子分解と呼ばれている。その後、赤外多光子分解には、分子の赤外吸収の同位体シフトを反映して、大きな同位体効果があることも見出され、新しい同位体の分離法として注目を集めた。特に、含フッ素炭化水素の CO_2 レーザーによる赤外多光子分解は、^{13}C の分離を目的に、世界中で盛んに研究されている。しかし赤外多光子分解により ^{13}C を天然濃度 1.1% から 90% 以上の濃度まで高濃縮すると、収率が極端に低下し、実用的でないことが判明し問題となっている。

本論文の筆者らは、HI, Cl_2, Br_2 などの存在下で、含フッ素メタン系化合物の CO_2 レーザーによる赤外多光子分解を詳細に研究し、適切な反応系では、第一段階の同位体選択的な光分解に引き続き、その生成物が第二段階の同位体選択的な光分解を起こし、最終生成物中に ^{13}C が 90% 以上に高濃縮されることを見出した。分離の収率も高く、実用化の上で注目に値する。

例えば、CCl_2F_2 と HI の混合気体に炭酸ガスレーザーのパルス光を照射すると、$CHClF_2$, CH_2F_2, $CHIF_2$ などが生成する。各生成物中の ^{13}C の濃度を測定すると、照射とともに $CHClF_2$ 中の ^{13}C の濃度は減少し、CH_2F_2 中の ^{13}C の濃度は増加する。CH_2F_2 中の ^{13}C の濃度は、最終的に 90% 以上に達する。この系では、まず CCl_2F_2 の同位体選択的な多光子分解の過程を経て ^{13}C が濃縮された $CHClF_2$ が生成する。次に、この $CHClF_2$ がさらに同位体選択的な多光子分解を起こし、その結果 CH_2F_2 が生成し、その中に ^{13}C が高濃縮される。この系では、同一の波数およびフルエンスでのレーザー照射という単一操作中に、二段階の同位体選択的な多光子分解が連続的に起こり、最終生成物中に ^{13}C が高濃縮される。

この外、$CHClF_2$/HI, CBr_2F_2/HI, $CBrClF_2$/HI, CBr_2F_2/Cl_2, CCl_2F_2/Br_2 などの系においても、同一のレーザー照射中に、二段階の赤外多光子分解が連続的に起こり、^{13}C が高濃縮されることが見出された。

これらの各反応系の研究において、種々の実験条件下での分解収率、同位体選択性が測定され、光分解の初期過程、後続反応機構などが明らかにされた。また分解収率および同位体選択性とパルス数ならびに不均一フルエンスとの定量的関係も明らかにされている。

中間生成物の分離が容易な場合は、その中間生成物を分離後、あらためて最適な条件で二段階目のレーザー照射を行うことができる。$CHClF_2$ と Br_2 の混合系に CO_2 レーザーを照射すると、55% の ^{13}C の濃度を示す CBr_2F_2 が生成した。この CBr_2F_2 を分離して O_2 を添加し、さらに CO_2 レーザーを照射すると、

その生成物は CF_2O である。この化合物は加水分解により簡単に CO_2 となり、結局 CO_2 中に ^{13}C が高濃縮される。本実験における CO_2 中の ^{13}C の最終濃度は 90% 以上に達した。

高出力の CO_2 レーザーを用いた大規模な分離も試みられている。^{13}C の実用的な高濃縮に関しては、原料の価格が安いこと、高い圧力でも選択性および分解収率が低下しないことから、$CHClF_2$/HI 系、または $CHClF_2/Br_2$ と続く CBr_2F_2/O_2 の系の赤外多光子分解法が有望であると報告している。

(2) 1,2-ジクロロエタンの CO_2 レーザーによる増感連鎖光分解[8, 10]

1,2-dichloroethane に SF_6 を光増感剤として加え、連続発振の炭酸ガス-レーザーを照射すると、連鎖反応で塩化ビニル CH_2CHCl が生成する。1,2-dichloroethane および SF_6、それぞれの吸光係数および分圧から、SF_6 が主にレーザー光を吸収することは明らかである。実験結果は、レーザー光によって振動励起された SF_6 から 1,2-dichloroethane へのエネルギー移動を含む反応機構で、全て定量的に説明される。また連鎖反応が C_3H_6 を加えると阻害され、Cl_2 を加えると加速されることも見出された。この研究は、赤外レーザーによる塩化ビニルの新しい合成法を提案している。

1) P. Ma, K. Sugita and S. Arai, Highly Selective ^{13}C Separation by CO_2-Laser-Induced IRMPD of CF_2Cl_2/HI and CF_2ClBr/HI Mixtures, Chem. Phys. Lett., **137**, 590 (1987).

2) S. Arai, K. Sugita, P. Ma, Y. Ishikawa, H. Kaetsu and S. Isomura, Two-Stage IRMPD Process for Practical ^{13}C Enrichment. $CHClF_2$/HI Mixtures, Chem. Phys. Lett., **151**, 516 (1988).

3) S. Arai, K. Sugita, P. Ma, Y. Ishikawa, H. Kaetsu and S. Isomura, First-Stage Enrichment in CO_2-Laser-Induced ^{13}C Separation by a Two-Stage IRMPD Process: IRMPD of $CHClF_2/Br_2$ Mixtures, Appl. Phys., **B48**, 427 (1989).

4) P. Ma, K. Sugita and S. Arai, Production of Highly Concentrated ^{13}C by Continuous Two-Stage IRMPD. CBr_2F_2/HI, CCl_2F_2/HI, and $CBrClF_2$/HI Mixtures, Appl. Phys., **B49**, 503 (1989).

5) P. Ma, K. Sugita and S. Arai, ^{13}C-Selective Two-Stage IRMPD of Mixtures of $CHClF_2$ and HI, Appl. Phys., **B50**, 385 (1990).

6) P. Ma, K. Sugita and S. Arai, ^{13}C-Selective IRMPD of CBr_2F_2/Cl_2 and CCl_2F_2/Br_2 Systems, Appl. Phys., **B51**, 103 (1990).

7) P. Ma and S. Arai, Production of Highly Concentrated ^{13}C by Two-Stage Selective IRMPD, Chinese Science Bulletin, **35**, 1337 (1990).

8) P. Ma, J. Liu and G. Chen, Kinetics of Photosensitized Chain Reaction of 1,2-Dichloroethane Induced by a cw CO_2 Laser, Spectrochimica Acta, **46A**, 577 (1990).

9) K. Sugita, P. Ma, Y. Ishikawa and S. Arai, Enrichment of ^{13}C by IRMPD of CBr_2F_2, Appl. Phys., **B52**, 266 (1991).

10) P. Ma, J. Liu, G. Chen, M. Chu, Y. Jing and B. Wu, cw CO_2 Laser Induced Chain Reaction of 1,2-Dichloroethane, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **89**, 4171 (1993).

論文審査の結果の要旨

1．本審査委員会では委員の互選により、荒井委員が主査を務めた。

2．審査に際して申請者より提出された書類は、「京都工芸繊維大学における論文提出による博士の学位授与に関する内規」第10条通り整っていることを確認した。

3．この論文にまとめられた研究は、含フッ素メタン系化合物の CO_2 レーザーによる赤外多光子分解の分解機構を解明し、さらに分解における中間体と HI, Cl_2, Br_2, O_2 などとの反応を明らかにしている。この実験結果に基づき、反応物質と中間生成物それぞれの同位体選択的な赤外多光子分解を通して、^{13}C を効率的に高濃縮する二段階法を開発しているが、その方法は ^{13}C のレーザー分離の実用化という見地か

ら大いに注目される。またSF_6を増感剤とする赤外光子分解により、塩化ビニルの合成法も開発している。これらの実験を通して得られた知見の学問的意義は大きく、この分野の研究に貢献すると評価した。また論文の学問的レベルも高いと評価した。

以上の結果、本論文の内容は、博士（学術）の学位論文として十分であると判定される。