

2, 3-ジヒドロピランの赤外多光子解離による酸素同位体分離

—分子間衝突の同位体分離係数に及ぼす影響—

(原子力機構・量子ビーム) ○横山 淳

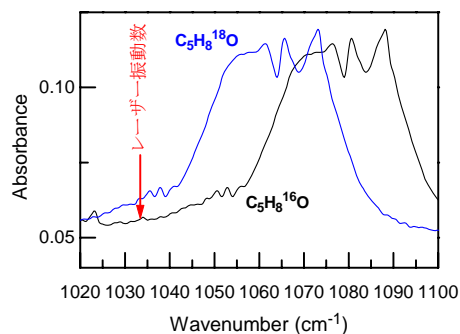
【序】赤外多光子解離による同位体分離においては、圧力の増加に伴って分子間衝突による同位体分子間のエネルギー移動が増加するために、一般に分離係数は減少する。しかし、我々は、2, 3-ジヒドロピラン (C_5H_8O) の赤外多光子解離による酸素同位体分離において、試料圧の増加に伴って分離係数が増加する現象が起こることを見出した。[1]この現象は、 Si_2F_6 [2]、 CF_3Br [3]、 CF_3COCF_3 [4]等でも起こることが報告されており、 CF_3Br では分子間衝突による回転ボトルネック効果の解消が、 CF_3COCF_3 ではレーザーパルス内に起こる振動緩和が寄与する機構が提案されている。 C_5H_8O の場合、を添加した赤外多光子解離の実験から酸素同位体分離を行った実験条件下では回転ボトルネックは起こらないことがわかったので、本研究ではレーザーパルス内およびレーザーパルス終了後の振動緩和が C_5H_8O の分解確率 (レーザー1パルス照射により分解する割合) および酸素同位体分離係数 ($C_5H_8^{18}O$ の分解確率を $C_5H_8^{16}O$ の分解確率で割った値) にどのような影響を与えるかを振動一並進エネルギー移動を考慮したレート方程式を用いた計算により検討した。

【計算方法】振動基底状態から解離極限より上の振動エネルギー E までを n 等分した場合、 i 番目の振動準位の分布 N_i の時間変化は、次の微分方程式で表される。

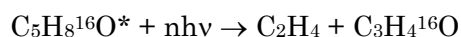
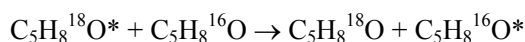
$$\frac{dN_i}{dt} = I(t) \left\{ \sigma_{i,i-k} N_{i-k} + \sigma_{i,i+k} N_{i+k} - (\sigma_{i+k,i} + \sigma_{i-k,i}) N_i \right\} + \omega \sum_j P_{ij} N_j - \omega \sum_j P_{ji} N_i - k_i N_i \quad (1)$$

ここで、 $I(t)$ はレーザー強度、 $\sigma_{i,i-k}$ は $(i-k)$ 状態から i 状態への光吸収断面積 ($E_i - E_{i-k} = hv$)、 $\sigma_{i-k,i}$ は i 状態から $(i-k)$ 状態への誘導放出断面積、 ω は衝突頻度、 P_{ij} は j 状態から i 状態への衝突遷移確率、 k_i は i 状態からの単分子分解速度を表す。 $\sigma_{i-k,i}$ と $\sigma_{i,i-k}$ の間には $g_i \sigma_{i-k,i} = g_{i-k} \sigma_{i,i-k}$ (g_i は i 状態の縮重度) の関係がある。縮重度は、Witten-Rabinovich 近似により得た状態密度を用いた。衝突遷移確率は、step ladder model ($|E_i - E_j| \leq \langle \Delta E \rangle_d$ の場合 $P_{ij} = 1.0 - P_{ji}$ 、 $|E_i - E_j| > \langle \Delta E \rangle_d$ の場合 $P_{ij} = 0$; $\langle \Delta E \rangle_d$ は1回衝突あたりの平均失活エネルギー) を用いて計算した。また、単分子分解速度は、B3LYP/6-31G(d, p) レベルの ab initio 分子軌道法計算で得られた振動数と分解反応 ($C_5H_8O \rightarrow C_3H_4O + C_2H_4$) の活性化エネルギーを用いて RRKM 理論で計算した。式(1)の連立微分方程式は時間ステップを 0.1 ps に取り、Runge-Kutta 法により解いた。

【結果および考察】図1に $C_5H_8^{16}O$ と分子軌道法計算で得られた同位体シフト ($15cm^{-1}$) をもとに予測される $C_5H_8^{18}O$ の赤外吸収スペクトルを示す。レーザー照射は、吸収スペクトルの低波数側 ($1033cm^{-1}$) で行った。振動の非調和性のため振動励起分子の吸収ピークは低波数側にシフトすることが予想される。そのため、計

図1 C_5H_8O の赤外吸収スペクトル

算には光吸収断面積として、 $\sigma_{i+k,i} = \sigma_{k,0}(1+\gamma_i)$ という高い振動状態になるにつれて増加するような関数を用いた。ここで、 $\sigma_{k,0}$ は、図1の吸収スペクトルから $C_5H_8^{16}O$ と $C_5H_8^{18}O$ の値としてそれぞれ 3.07×10^{-20} 及び $6.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ を用いた。また比例定数 γ_i は、圧力 0.13 kPa、レーザーフルエンス 2.2 J/cm^2 での分解確率の実験値に合うようにそれぞれ 0.216 及び 0.126 と決めた。図2(a), (b), (c)にそれぞれ計算で得られた分解確率 $D(^{18}O)$ 及び $D(^{16}O)$ 、並びに分離係数 α の試料圧依存性を実験値とともに示す。計算には $\langle \Delta E \rangle_d = 4.123 \text{ kJ/mol}$ を用いた。レーザーフルエンスが 2.7 J/cm^2 以下では、計算値は実験値とかなりよい一致を示し、圧力の増加に伴って分解確率は $D(^{16}O)$ 、 $D(^{18}O)$ とともに減少するものの $D(^{16}O)$ の方が大きく減少するため分離係数は増大するという実験結果を支持した。しかしながら、レーザーフルエンスが 3.1 J/cm^2 では、実験で得られた $D(^{16}O)$ は、圧力の増加に伴って少し増加するのに対して、計算では、それ以下のフルエンスと同様に減少するという食い違いが現れた。これは、フルエンスが増加するにつれて $C_5H_8^{18}O$ の振動励起する割合が増えるため、計算では取り扱っていない次のような $C_5H_8^{18}O^*$ から $C_5H_8^{16}O$ へのエネルギー移動により $C_5H_8^{16}O$ が分解する割合がふえるためと考えられる。



レーザーフルエンス 2.2 J/cm^2 、試料圧 0.13 kPa における解離極限以上の振動エネルギーを持つ分子の平均余剰エネルギーにおける単分子分解速度は、 $C_3H_4^{16}O$ (平均余剰エネルギー 19 kJ/mol) 及び $C_3H_4^{18}O$ (29 kJ/mol) それぞれ 656 及び 3693 s^{-1} であり、分解するまでレーザーパルス (約 $1.5 \mu s$) 終了後多くの分子間衝突が起こる。そこで、レーザーパルス内の衝突緩和が分離係数向上に利くのか、レーザーパルス終了後の衝突緩和が利くのかを検討するためレーザーパルス内のみ衝突緩和が起こるとした場合と、レーザーパルス終了後のみ衝突緩和が起こるとした場合の分離係数を計算した (図3)。明らかに、レーザーパルス内の衝突緩和のほうが分離係数の向上に利いている。レーザー励起と競争的に起こる振動緩和は、光吸収断面積の小さい $C_5H_8^{16}O$ のほうがより効果的に利くため、分解確率の減少が大きく、その結果分離係数が増加するものと考えられる。レーザーパルス終了後も若干の分離係数の向上が起こっているが、これは解離極限以上の振動エネルギーを持つ分子の平均余剰エネルギーが $C_5H_8^{16}O$ の方が小さく、衝突により解離極限以下の準位に脱励起しやすいためである。

[1] A. Yokoyama et al., J. Phys. Chem. A (2008)

[2] A. Yokoyama et al. Appl. Phys. B 79, 883. (2004)

[3] V. S. Doljnikov et al Chem. Phys. Letters 80, 433 (1981)

[4] P. A. Hackett et al. J. Chem. Phys. 71, 546. (1979)

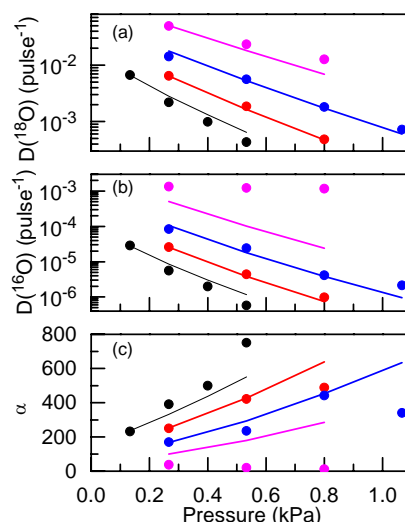


図2 $C_5H_8^{18}O$ の分解確率(a)、 $C_5H_8^{16}O$ の分解確率(b)、及び分離係数(c)の試料圧依存性。レーザーフルエンス: 2.2 (●, —)、2.4 (●, —)、2.7 (●, —)、3.1 J/cm^2 (●, —)

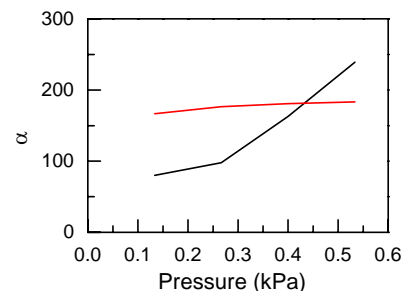


図3 分離係数の試料圧依存性。レーザーパルス内のみ衝突緩和を考慮 (—)、レーザーパルス終了後のみ衝突緩和を考慮 (---)。