T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

| 題目(和文) | グロー放電プラズマ中の化学反応による炭素同位体分離 |
|-------------------|--|
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 森伸介 |
| Author(English) | Shinsuke Mori |
| 出典(和文) | 学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5056号, 授与年月日:2002年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員: |
| Citation(English) | Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5056号, Conferred date:2002/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner: |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

グロー放電プラズマ中の化学反応による 炭素同位体分離

2002年3月



目次

| 第1章 | 序論 | 1 |
|-----|---|----|
| 1.1 | 緒言 | 1 |
| 1.2 | プラズマ化学反応による炭素同位体分離法 | 1 |
| | 1.2.1 原理 | 2 |
| | 1.2.2 既往の研究 | 3 |
| 1.3 | 本研究の目的と概要 | 4 |
| 第2章 | CO/Ar グロー放電プラズマによる ¹³ C 分離実験 | 6 |
| 2.1 | 実験装置と実験条件 | 6 |
| 2.2 | 実験手順と分析方法 | 8 |
| 2.3 | 実験結果と考察 | 9 |
| | 2.3.1 反応生成物 | 9 |
| | 2.3.2 反応収率 | 10 |
| | 2.3.3 分離係数 | 11 |
| | 2.3.4 解析解および既往の実験結果との比較 | 14 |
| 2.4 | まとめ | 18 |
| 第3章 | 同位体分離現象の解析モデル | 19 |
| 3.1 | 振動エネルギー分布の解析モデル | 19 |
| | 3.1.1 電子衝突励起反応 | 20 |
| | 3.1.2 振動エネルギー交換反応 | 20 |
| | 3.1.3 振動エネルギーの並進エネルギーへの緩和反応 | 21 |
| | 3.1.4 自発放出緩和反応 | 21 |
| | 3.1.5 振動エネルギーによる電子励起状態への遷移反応 | 21 |
| | 3.1.6 化学反応 | 22 |
| | 3.1.7 反応速度の比較 | 22 |
| 3.2 | 反応生成物の解析モデル | 23 |
| | 3.2.1 化学種 | 24 |
| | 3.2.2 素反応 | 25 |
| | 3.2.3 反応生成物の速度式 | 28 |
| 3.3 | 電子エネルギー分布の解析モデル | 29 |
| 3.4 | まとめ | 31 |
| 第4章 | 同位体組成の解析結果 | |
| 4.1 | 振動励起分子の炭素同位体組成 | 32 |
| | 4.1.1 振動温度をパラメータとした解析結果 | 32 |

| | 4.1.2 平均電子エネルギーをパラメータとした解析結果 | 37 |
|--------------|-------------------------------------|---------------------|
| | 4.1.3 換算電界をパラメータとした解析結果 | 41 |
| 4.2 | PVM 反応生成物の炭素同位体組成 | 45 |
| 4.3 | 最終生成物の炭素同位体組成 | 48 |
| | 4.3.1 平均電子エネルギーをパラメータとした解析結果 | 48 |
| | 4.3.2 換算電界をパラメータとした解析結果 | 50 |
| | 4.3.3 数値解析モデルによる実験結果の定量的評価 | 59 |
| | 4.3.4 同位体分離現象に及ぼす電子エネルギー分布の影響 | 66 |
| 4.4 | 酸素同位体組成の解析結果 | 68 |
| | 4.4.1 振動励起分子の酸素同位体組成 | 68 |
| | 4.4.2 PVM 反応生成物の酸素同位体組成 | 68 |
| | 4.4.3 最終生成物の酸素同位体組成 | 71 |
| 4.5 | ¹⁴ C 同位体分離係数の推算 | |
| | $4.5.1$ 振動励起分子に対する 14 C同位体分離係数 | 71 |
| | 4.5.2 最終生成物に対する 14 C 同位体分離係数 | 72 |
| 4.6 | まとめ | 75 |
| 第5章 | 結論 | |
| 参考文 | ال ا | 81 |
| 付録 A | PVM 反応の同位体分岐率 | |
| 付録 B | | |
| | 分離係数の解析解 | |
| 付録 C | 分離係数の解析解 断面積データ | ····· 90 ···· 93 |
| 付録 C 付録 D | 分離係数の解析解 断面積データ 速度定数データ | |

謝辞

第1章 序論

1.1 緒言

近年、効率的な炭素同位体分離法の開発が2つの分野から望まれている。一つは原子炉内で生成す る¹⁴C の分離・処分を必要とする原子力分野からであり、もう一つは医学・生化学など¹³C 標識化合 物を利用する分野からである。放射性同位体¹⁴C は半減期が 5730 年の 放射体であり、原子炉内で は、冷却材、減速材、構造材、燃料物質中に含まれる炭素、酸素、窒素と中性子との核反応 ¹³C(*n*, y)¹⁴C、 ¹⁷O(*n*, *a*)¹⁴C、¹⁴N(*n*, *p*)¹⁴C により主として生成するが、現在は環境中に放出されている¹⁻³⁾。全世界の 原子炉からの¹⁴C年間放出量(1981~1990年の平均値)は、主として宇宙線の中性子による¹⁴N(n, p)¹⁴C 反応で生成する¹⁴C 年間天然生成量の約 40%とも見積もられており⁴⁾、その 線はエネルギーが 0.155MeV と比較的弱いが、半減期が長いことから環境中に蓄積されていった場合長期にわたって被 |爆源となり、人類・環境に予期し得ない影響を与えることが懸念されている⁵⁾。特に今後減速・反射 材にグラファイトを用いた黒鉛炉の解体が世界的に始まるが、このグラファイト中には大量の¹⁴Cが 含まれているため、¹⁴Cの分離・処分方法の確立が強く望まれている⁶。放射線防護の立場から深冷蒸 留法等既存の炭素同位体分離法の多くは¹⁴C 分離には不向きであり、副生する二次廃棄物量の少ない より簡便な手法が望ましい。一方、核磁気モーメントをもつ安定同位体¹³C は核磁気共鳴分析法の発 達により、放射線被爆の心配が無いことからそのトレーサとしての利用価値を高めている。その応用 分野は有機・無機化学から生化学に至る広範な化学領域、材料・物質・食料工学に及ぶ工学領域、医学・ 生理学領域へと急速に拡がりつつある^{7,8)}。¹²Cと¹³Cの分離技術には、深冷蒸留法、熱拡散法、レー ザー分離法、化学交換法等がある^{9,10)}。このうち、統計的分離法である深冷蒸留法、熱拡散法、化学 交換法には分離係数が非常に小さい(水素同位体の場合を除きほぼ 1)という欠点があり、個別的分離 法であるレーザー分離法では、分離係数は非常に大きく(理論的には無限大)一段の分離によって高濃 縮することが可能であるが、大量処理能力が低いことや作業物質および濃縮後の生成物の化学形態が 複雑で扱いにくいなどの欠点を有する。現在工業規模で実用化されている手法は CO または CH₄を用 いた深冷蒸留法だけであるが⁹⁻¹²⁾、深冷蒸留法では分離係数が非常に小さい^{11,13)}ため多段の長い蒸留 塔(商用プラントでは全長 100m 以上⁹⁾)が必要となり、設備費が大きくなる。また、巨大な蒸留塔を深 冷に保つために大量のエネルギーを消費するので運転費も大きくなる¹⁰⁾。これらの欠点にも関わらず、 ·深冷蒸留法が現行の¹³C 分離法として用いられている理由は、同法の性能を上回る分離法が確立され ていないためであり、効率的な分離法の確立が望まれている。本研究で用いる炭素同位体分離法であ るプラズマ化学法は、赤外領域の同位体シフトを用いた同位体分離法であるという点では個別的分離 法であるレーザー分離法に類似しているが、外部励起力自体に同位体選択性を持たせる必要が無く統 計的分離法の一種である。その特徴として、統計的分離法にも関わらず分離係数が比較的大きい、分 離装置が簡便である、エネルギー効率が高い、および大量処理能力が比較的高いなどの利点を有して おり、新しい炭素同位体分離法として有望である。

1.2 プラズマ化学反応による炭素同位体分離法

一般にプラズマを用いた同位体分離法には、プラズマ遠心分離法、プラズマイオンサイクロトロン 分離法、プラズマ電気泳動法、プラズマ化学法など種々のものがあるが、プラズマを用いている点の

みが共通でそれぞれ異なる物理化学的原理を利用している¹⁴⁻¹⁶。ここでは、本研究で用いるプラズマ 化学法の原理・歴史的背景について述べる。プラズマ化学法はプラズマ中の化学反応のうち、反応速 度定数に同位体間で差を有する反応を利用し、同位体組成に差を生じた反応生成物と未反応物とを分 離することにより、同位体を分離するという手法である。更にこの手法は、振動エネルギー交換反応 の累積の結果、純粋に振動エネルギーにより活性化障壁を越える反応の速度定数の差を利用する方法 17)と、プラズマ中の分子に電子が衝突することで活性化障壁を越える反応の速度定数の差を利用する 方法¹⁸⁻¹⁹⁾があるが、後者の手法は通常の動的同位体効果の一種と考えることができるので、ここでは プラズマ化学法には含めないこととする。振動エネルギー交換反応を利用したプラズマ化学法を用い て炭素同位体を分離するためには、C 原子を含む気体分子で安定かつ安価な化学種が作業物質として 好ましい。3原子分子以上の多原子分子を用いることも考えられるが¹⁹⁻²¹⁾、振動モードが複数個存在 する多原子分子の場合に、振動エネルギー交換反応に生じる同位体効果が反応生成物の同位体組成に 反映されるかは未知数であり、理論的裏付けが十分なされている2原子分子である CO分子が作業物 質として適している。また、プラズマの種類としては、振動エネルギーによる化学反応を促進し、並 進エネルギーによる化学反応や電子衝突による解離反応を抑制するために $T_{g} < T_{v} < T_{e}$ (T_{g} 、 T_{v} 、 T_{e} は それぞれ気体並進温度、気体振動温度、電子温度を表す)となるような非熱平衡プラズマが好ましい。 このような非熱平衡なプラズマを生成させるためには、電子衝突による振動励起反応が高効率で引き 起こされる換算電界 10Td(1Td=10⁻¹⁷ Vcm²)程度の放電を行う必要がある²²⁾。これらの理由から本研 究では CO グロー放電プラズマを用いて研究を行った。また、振動エネルギー交換反応を利用した手 法には、重い同位体を含む分子が選択的に反応を起す正同位体効果¹⁷⁾と、軽い同位体を含む分子が選 択的に反応を起す逆同位体効果^{17,23-26)}がある(動的同位体効果の場合、正常効果が軽い同位体を含む 分子が、逆効果が重い同位体を含む分子が選択的に反応を起す場合を表すので²⁷⁾、正・逆の用語の使 用には注意を要する)。本研究では、振動エネルギー交換反応を利用したプラズマ化学法のうち、CO グロー放電プラズマ中で振動エネルギーにより引き起こされる化学反応(PVM 反応: chemical reaction through the pure vibrational mechanism)

$$CO(v) + CO(w) \qquad CO_2 + C \tag{1.1}$$

に表れる正同位体効果現象に絞り研究を行う(ここで CO(*v*)は振動エネルギー準位が*v* である CO 分子を表す)。すなわち、安定同位体¹²C(天然同位体存在比 0.989)に対して重い安定同位体¹³C(同 0.011)および放射性同位体¹⁴C(同 1.2×10^{-12 1)})が反応生成物中に濃縮する現象を研究対象とする。

1.2.1 原理 17, 28-30)

分子気体の振動数は基準振動数に近似的に比例し、基準振動数は換算質量の根に反比例するので、 振動エネルギーの間隔も換算質量の根に近似的に反比例する。したがって同じ振動準位間においては 重い同位体を含む分子のほうがそのエネルギー間隔が狭い。そのため、異なる同位体間での振動エネ ルギー交換反応においては、重い同位体を含む分子が、軽い同位体を含む分子よりも相対的に高い準 位へと励起される(Fig. 1.1)²⁸⁾。

一方、同一同位体間での振動エネルギー交換反応を考えた場合、振動エネルギーは非調和性の効果 により高い準位ほどその間隔が狭いので、交換反応を起す分子のうち準位の高いほうの分子がより高 い振動準位へ、準位の低いほうの分子がより低い振動準位へと変化するように反応が進行する(Fig. 1.2)²⁹⁾



Fig. 1.1 Schematic of vibrational energy exchange reaction between different isotopic species.



Fig. 1.2 Schematic of vibrational energy exchange reaction between same isotopic specie.

これら2つの効果により、振動エネルギーの緩和反応よりも速く振動エネルギー交換反応を繰り返した場合、重い同位体を含む分子の方が軽い同位体を含む分子よりも、高い振動準位のほうが低い振動準位よりも、熱平衡状態に比べ選択的に励起される。

したがって、振動エネルギー交換反応の累積の結果、純粋に振動エネルギーにより活性化障壁を越 えるような反応が起こる系においては、重い同位体のほうが選択的に化学反応を起すので、反応生成 物中には重い同位体が濃縮されることになり、反応生成物と未反応物とを分離するだけで同位体を分 離することができる。

1.2.2 既往の研究

振動エネルギー交換反応の同位体分離への応用の可能性は、Belenov らによって 1971 年に初めて理論的に示された ²⁸⁾。その後、放電プラズマ ³¹⁻³⁴⁾、レーザー生成プラズマ ³⁵⁻³⁷⁾、超音速ノズルによる断熱膨張 ^{38,39)}を用いた実験により、その正しさが証明された。しかし、理論研究によって示された高い分離係数は未だ実験では得られていない ⁴⁰⁻⁴³⁾。エネルギー効率、大量処理能力、装置の簡便さ等を考慮した場合、プラズマプロセスがもっとも有利であるが、炭素同位体を分離したという実験報告は 2 例あるのみである。1 つは 1985 年の Farrenq らの報告である ³⁴⁾。彼らは CO/N₂/He/O₂ 混合ガスによる 直流グロー放電中の振動励起した ¹³C¹⁶O と ¹²C¹⁶O の比を分光測定し、分離係数 4.4 を得たと報告している。しかし、彼らは反応生成物の炭素同位体組成に関しては報告を行っていない。もう一つは、1977 年の Abzianidze らの報告である ³³⁾。彼らは、CO パルス放電により生成した反応生成ガスの質量分析 を行い、マススペクトル比 $m/e=12,13(^{12}C^+,^{13}C^+$ に相当)の比から分離係数 4.5 を得ている。非常に弱い ピークながら m/e=40,41 のピーク($^{12}C_2O^+,^{13}C^{12}CO^+$ に相当)比からそれ以上の分離係数が得られたとも 報告していること、および炭素原子を含む安定生成物 CO₂ や未反応物 CO に対する ¹³C 分離係数はほ ぼ1 であることから、 $^{12}C^+,^{13}C^+$ のピークは C₃O₂ の質量分析計内での解離片からの寄与と思われる。こ のように高い分離係数が得られているが、それらは励起分子または質量分析計内の解離片に対して得 られたものであって、安定生成物としては未だそのような高い分離係数は得られていない。他に放電 プラズマを用いた実験的研究としては N₂/O₂ プラズマ中の N₂(ν) + O NO + N 反応で生成する NO 分子に ¹⁵N を濃縮させる実験が比較的盛んに行われており、報告者により実験結果にバラツキがある が、おおよそ ¹⁵N 分離係数 1.2 が得られている ^{31, 32}。

レーザー生成プラズマ中の振動エネルギー交換反応を利用した炭素同位体分離法はオハイオ州立 大学の Rich らにより精力的に研究が行われてきており、現在も研究は継続している^{30,36,37)}。彼らは CO レーザーを CO/Ar 混合ガスに照射することで生成させたプラズマ中の CO 分子の PVM 反応を利 用し、¹³C を反応生成物中に濃縮させる実験を行っている。現在までに得られた¹³C 分離係数は、振 動励起分子に対して 3.8、中間生成物である C₂ 分子に対して 3.3、レーザー照射セル内に析出したポ リマー中の炭素原子に対して 1.2 である。N₂/O₂ 混合ガスにレーザーを照射し生成する NO 分子に¹⁵N を濃縮させる実験も Basov らによって行われている³⁵⁾。

超音速ノズルによる断熱膨張気体中の振動エネルギー交換反応を利用した炭素同位体分離法は Moscow Engineering Physics Institute の Akulintsev らによって実験・理論両面から精力的に研究が行わ れてきた^{38,39,41,42)}。彼らは、1500K の CO ガスを超音速ノズルから噴射させ、断熱膨張により並進エ ネルギーを失った CO 分子中の PVM 反応により生成した CO₂ に対して、¹³C 分離係数 6 を得ている。 彼らは N₂/O₂ 混合ガスを用いた超音速ノズルによる断熱膨張実験も行っており、生成する NO 分子に 対する¹⁵N 分離係数 1.1-1.5 を得ている。

CO 分子の振動エネルギー交換反応における同位体効果を対象とした理論研究には、主なものとし て Dolinina⁴⁰⁾ら、Akulintsev⁴²⁾ら、Farrenq⁴⁴⁾らによる研究論文がある。このうち、Dolinina らと Farrenq らの研究では振動励起分子の同位体組成のみを数値計算していて、反応生成物の同位体組成の計算は 行われていない。Akulintsev らの研究では PVM 反応によって生成する反応生成物中の炭素同位体組成 が ¹³C¹⁶O の振動温度と CO の並進温度をパラメータとして数値計算されている。彼らは断熱膨張気体 中の反応を対象に計算を行っているので、放電プラズマ中で重要となる電子衝突反応は、彼らの計算 モデルにおいては考慮されていない。また、電子衝突解離反応による O 原子生成も起こらないので、 O 原子が引き起こす様々な同位体スクランブル反応も考慮されていない。結局、彼らの計算モデルで は PVM 反応以外の化学反応は考慮されていない。その他の理論的研究としては、Gordiets らによっ て解析的に導かれた振動励起分子に対する分離係数 ⁴⁵⁾を用いた Rich ら ³⁷⁾および Farrenq ら ⁴⁴⁾の研究 がある。

また、1985年までの本同位体分離法に関する文献は、Rich らによって参考文献 17)においてレビューされているので、そちらを参照されたい。

1.3 本研究の目的と概要

本研究の目的は、プラズマ化学反応による炭素同位体分離法の潜在的分離能力を明らかにし、それ を実現するための最適な放電条件に対する知見を得ることである。そのために、CO/Ar グロー放電プ ラズマを用いて¹³C 同位体分離実験を行い、その実験結果をもとに反応過程をモデル化し、放電条件 が同位体分離現象に及ぼす影響について実験的、理論的に検討を行った。 以下に本論文の概要を述べる。

第2章では本研究で行った実験について述べる。実験装置、実験手法、実験条件を述べた後に実験 結果を示す。また、解析モデルによる理論予想を用いて実験結果の考察を行う。

第3章では本研究で用いた数値解析モデルの解説を行う。

第4章では数値解析モデルによる解析結果を示す。まず、振動励起分子の炭素同位体組成(¹²C、¹³C のみを考慮する)の計算を行い、分離係数の実験パラメータ依存を定性的に考察する。次に実験結果 の定量的評価を行うために、反応生成物中の炭素同位体組成の解析を行う。まず、反応生成物のうち PVM 反応によって生成する反応生成物中の炭素同位体組成の計算を行ってから、最終生成物中の炭素同位体組成の計算を行う。また、酸素同位体組成についても実験結果と数値解析結果との比較・検 討を行う。最後に、実験結果および数値計算結果から、本同位体分離法を¹⁴C 分離に適用した場合の、¹⁴C 分離係数の推算値を求める。

第5章では、本研究の成果を総括する。

第2章 CO/Ar グロー放電プラズマによる¹³C 分離実験

2.1 実験装置と実験条件

本研究で用いた実験装置の概略図を Fig. 2.1 に、実験装置のうち放電部および放電管の写真を Fig. 2.2(a-c)に示す。放電管は内径 7mm、肉厚 1mm のパイレックス製 U 字管で、内径 7mm の枝管 3 本と、 内径 4mm の枝管 2 本が接続されており、ガス流路、放電経路、放電管距離が様々に変更できる構造 となっている。予備実験において同位体分離現象が観察されるのは放電管自体を液体窒素で冷却した 時のみであったため、放電管は液体窒素冷却槽(デュワー瓶:内径 100mm、深さ 280mm)に収まる形状 に製作した。供給ガスである CO/Ar 混合ガスは放電管に接続された内径 4mm の枝管により液体窒素 で十分冷却された後に、放電管へと供給される構造となっている。CO および Ar 流量はそれぞれマス フローコントローラにて制御を行った。高圧電源には 1 次圧 100V、2 次圧 9kV のトランスを用い、 放電電圧は 1 次圧をスライドトランスにより調節することで制御した。放電電極は外径 1mm の SUS304 製丸棒で電極間距離は、ほとんどの実験において 50cm 一定とした。放電電圧は抵抗により 1/100 に減少させた値をデジタルマルチメータ(KIKUSUI DME1401)によって測定した。放電電流もデ ジタルマルチメータ(YOKOGAWA 7555)により測定した。放電圧力は放電管中央から分岐した枝管に 取り付けられたダイアフラム式圧力計(MKS 626A)により測定した。実験条件の詳細を Table 2.1 に示す。 3 種類のガス組成に対する放電状態の写真を Fig. 2.3(a-c)に示す。

| Table 2.1 Experimental condition | Table | 2.1 | Experimental | conditions |
|----------------------------------|-------|-----|--------------|------------|
|----------------------------------|-------|-----|--------------|------------|

| Discharge pressure | 2–10Torr (0.27–1.33kPa) |
|---------------------|--|
| Discharge voltage | 3–9kV |
| Discharge current | 0.5–5mA |
| Discharge frequency | 50Hz |
| Total gas flow rate | 10–200cm ³ /min (101.3kPa, 293.15K) |



Fig. 2.1 Schematic diagram of experimental apparatus.



Fig. 2.2 Photographs of experimental apparatus; (a) discharge section, (b) discharge tube,(c) discharge tube with polymer deposit after 30 minutes discharge (upper: *I*=5mA, lower: *I*=2mA).



(a) CO:Ar=100:0

(b) CO:Ar=50:50

(c) CO:Ar=0:100

Fig. 2.3 Photographs of glow discharge plasma (Discharge pressure: 6Torr, Discharge voltage: (a)5.3kV, (b)4.1kV, (c)1.1kV, Discharge current: 2mA, Total flow rate: 50ml/min (sccm)). 2.2 実験手順と分析方法

本実験においては、反応生成物の同位体組成、反応収率、反応生成物のうちポリマー中の炭素・酸 素量を測定した。同位体比の測定には四重極質量分析計を用い、反応収率およびポリマー中の炭素・ 酸素量の測定は気体容量分析法によって行った。以下に実験手順を示す。

放電管および供給ガス用冷却管を液体窒素に浸し、供給ガスである CO と Ar をマスフローコン トローラにて所定の流量に制御し放電管へと供給する。 流量調節バルブにより放電管内を所定の圧 力に調節する。 放電を 20 分間行う。 放電停止後放電管上流側バルブを閉じ放電管内を真空排気 する。 十分排気した後に放電管下流側バルブを閉じ放電管を浸していた液体窒素を取り除く。 放 電管を室温にし放電管内の圧力を測定する。 放電管内の気体をサンプリングタンクへと送り四重極 質量分析計により同位体組成を測定する。

質量分析計で検出されたガス相の生成物は CO₂ だけであった。生成した CO₂の量は冷却トラップの 容積とトラップされた CO₂の圧力から算出した。その他の生成物としては黒茶色をした膜が放電管壁 に析出していた。Fig. 2.2(c)に放電管に析出したポリマーの写真を示す。この析出物は炭素と酸素から 構成されていて、その構造は C₃O₂ ポリマーに類似していることが知られているが^{37,46)}、その炭素・ 酸素比の文献値には開きがあるので、本研究でも気体容量分析法によりポリマー中に取り込まれた炭 素の量およびポリマーの組成式を求めた。以下にその測定手順を示す。

上の の後、再び放電管を真空排気し、既知量の酸素をポリマーが析出した放電管内へと供給す る。 析出したポリマーを CO₂へと酸化させるための放電を行う。この際 CO₂ と平衡して CO が生成 してしまうので⁴⁷⁾、生成した CO₂ は冷却トラップにより回収し完全に CO₂へと酸化するまで放電を 行った。予備実験において 30 分間の放電で完全に CO₂へと酸化できることを確認した。 残存した O₂ を真空排気する。 冷却トラップを浸している液体窒素を取り除き CO₂ を昇華させる。 しかし トラップされた CO₂の中には O₃も混ざっていることがわかったので、このトラップしたガスを更に 20 分間 400°C⁴⁸に保ち O₃を O₂へと分解した。 再び CO₂のみを冷却トラップし O₂を真空排気し CO₂ の圧力を測定する。

以上の操作によって得られた供給した O₂量、生成した CO₂量、残存した O₂量からポリマー中の炭 素、酸素の量を算出した。既知量の CO から生成させた既知量のポリマーを用いた予備実験において、 この分析法の誤差は炭素、酸素両方に対して<u>+</u>5%以下であることが確認された。

本研究では、生成物中の¹³Cおよび¹⁸O同位体濃縮は次式で定義する同位体分離係数を用いて評価 する:

$${}^{13}\beta_{\rm C}({\rm final}) = ({}^{13}{\rm C}/{}^{12}{\rm C})_{\rm polymer} / ({}^{13}{\rm C}/{}^{12}{\rm C})_{\rm reactant} , \qquad (2.1)$$

$${}^{13}\beta_{\rm CO2}({\rm final}) = ({}^{13}{\rm C}/{}^{12}{\rm C})_{\rm CO2} / ({}^{13}{\rm C}/{}^{12}{\rm C})_{\rm reactant} , \qquad (2.2)$$

$${}^{18}\beta_{\rm CO2}({\rm final}) = ({}^{18}{\rm O}/{}^{16}{\rm O})_{\rm CO2} / ({}^{18}{\rm O}/{}^{16}{\rm O})_{\rm reactant} , \qquad (2.3)$$

ここで、¹³ β_{C} (final)はポリマーに対する¹³C 分離係数、¹³ β_{CO2} (final)と¹⁸ β_{CO2} (final)はそれぞれ CO₂ に対 する¹³C および¹⁸O 分離係数である。ポリマー中の¹²C に対する¹³C の相対量(¹³C/¹²C)_{polymer}はポリマ ーから転化させた CO₂ の *m/e* = 44 and 45 におけるマススペクトル比から決定した。CO₂ 中の同位体比 (¹³C/¹²C)_{CO2} および(¹⁸O/¹⁶O)_{CO2} は¹³C に対しては CO₂ のマススペクトル*m/e* = 44 と 45 から、¹⁸O に対し ては $m/e = 44 \ 246 \ Derived Derive$

生成物に対する反応収率は以下の式によって計算した。

$$\theta_{\rm CO_2}({\rm final}) = \frac{V(p_{\rm CO_2}/p_0)}{Q_{\rm CO} t} , \qquad (2.4)$$

$$\theta_{\rm C}(\text{final}) = \frac{V(p'_{\rm CO_2}/p_0)}{Q_{\rm CO} t}, \qquad (2.5)$$

ここで θ_{CO2} (final)は CO₂ に対する反応収率、 θ_{C} (final)はポリマー中に含有されている炭素原子に対する 反応収率、 V は冷却トラップの容積[cm³]、 p_{CO2} は生成した CO₂のトラップ内での圧力、 p'_{CO2} はポリ マーから転化された CO₂のトラップ内での圧力、 p_0 は標準大気圧、 Q_{CO} は CO の流量[cm³/sec]、そし て t は放電時間である。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 反応生成物

上で述べたように、本実験において得られた反応生成物は CO₂ と放電管壁に析出したポリマーであった。既往の研究において、CO 放電中では以下の反応が起こることが知られている³⁷⁾。

Purely vibrational mechanism (PVM)

$$CO(v) + CO(w) \qquad CO_2 + C, \tag{2.6}$$

Polymerization process

$$C + CO + M$$
 $CCO + M$, (2.7)

$$CCO + CO + M$$
 $OCCCO + M$, (2.8)

$$C_3O_2$$
 polymer. (2.9)

反応式(2.6)によって生成する C と CO₂は共に重い同位体が濃縮される。しかし、生成した C は反応 式(2.7)、(2.8)によって CO と結合し、その濃縮度は弱められていく。そして C₃O₂は最終的に放電管内 壁において重合し C₃O₂ ポリマーを生成する。ポリマーが純粋にこれらのプロセスによって生成され るのならば、ポリマー中の O/C のモル比は 2/3 に一致するはずである。実際に、Blake らが純粋な C₃O₂ から作成した熱ポリマーにおいては、実験式(C₃O_{1.99})_nが得られている⁴⁹⁾。しかし、Fig.2.4(a-d)に示す ように本実験で得られた O/C モル比は 0.35 ± 0.05 であり、純粋な C_3O_2 ポリマーよりも炭素の比率の 高いポリマーが生成していたという結果が得られた。即ち、本実験においては反応式(2.7–9)以外の重 合プロセスが生じていたと考えられる。例えば、CO プラズマ中では気相の C_2 分子とイオンクラスタ $-(CO)_2C_m^+(m=1-15)$ が中間生成物として生成し、重要な役割を果たすことが知られているが^{36,50)}、こ れらの中間生成物がポリマー中に取り込まれた場合その炭素の比率は増加するであろう。反応過程 (2.7,8)は同位体分離に対しては望ましくない反応なので、それらの反応を抑制し、炭素の比率のより 高いポリマーを生成させることで大きい分離係数を得ることができると考えられる。しかし、Fig. 2.4 から O/C モル比が低いときに大きい分離係数が得られるという傾向は読みとることができるが、放電 条件に対する O/C モル比のそれ以外の有意な依存性は本研究の実験においては得られなかった。



Fig. 2.4 Reaction yield and oxygen/carbon mole ratio in polymer deposit.

2.3.2 反応収率

Fig. 2.4(a-d)に反応収率の放電電流、Ar モル分率、滞留時間、放電圧力に対する依存性を示す。反応収率は放電電流値および滞留時間に対しては正の依存性を有したが、Ar モル分率に対しては有意な依存性は見られなかった。

本研究の実験においてはポリマー中の炭素原子に対する反応収率は常に CO₂ 収率を上回っていた。 この高い炭素収率は反応式(2.7)、(2.8)によって炭素原子に結合した C₃O₂(OCCCO)分子内の両端の炭素 が原因だと思われる。反応式(2.7)、(2.8)に同位体選択性は無いので、これら両端の炭素原子には¹³C は濃縮していないと考えられる^{51,52}。そして、ポリマー中にもこれら¹³C が濃縮していない炭素原子 が取り込まれていると推測される。そこで、 C_3O_2 分子内の両端の炭素原子を¹³C が濃縮していないと 仮定して差し引き、中央の炭素原子に対する分離係数を再算出した(ポリマーに含まれていた酸素の モル数と同数の炭素原子を、天然同位体存在比であると仮定して差し引いた^{51,52)})。このような処理 を行ったことの理由の一つは、 C_3O_2 ポリマーは熱分解によって CO および CO₂ガスを生成することで 純粋なグラファイトへと変化するが、この際 C₃O₂の両端の炭素に起因する炭素原子を選択的にポリ マーから放出することが知られているためである⁴⁹⁾。この中央の炭素原子に対して再計算された反応 収率 θ_c (net)は、実際に実験によって得られる炭素原子の反応収率 θ_c (final)と次のように関係付けられる。

$$\theta_{\rm C}(\rm net) = (1 - n_{\rm O}^{P} / n_{\rm C}^{P}) \theta_{\rm C}(\rm final), \qquad (2.10)$$

ここで n_0^P 、 n_C^P はそれぞれポリマー中の酸素、炭素の量を表している。Fig. 2.4(a-d)に示すように本実 験では $\theta_c(net) \ge \theta_{CO2}(final)$ は非常に良く一致していた(ポリマー中の酸素原子が全て反応プロセス (2.7-9)によって取り込まれていたとした場合、 $\theta_c(net) = \theta_{CO2}(final)$ となるはずである。しかしそれ以外 の反応プロセス、例えばCO+e C+O+e の反応によって生じた C と O 原子が直接ポリマーに取り込ま れたとしても、 $\theta_c(net) = \theta_{CO2}(final)$ は成り立つので、 $\theta_c(net) = \theta_{CO2}(final)$ であることはポリマー中の酸 素が全て反応プロセス(2.7-9)により取り込まれたと考えることに対する十分条件とはならない)。

2.3.3 分離係数

Fig. 2.5(a-d)にポリマーに対する同位体分離係数の放電電流、Ar モル分率、滞留時間、放電圧力へ の依存性を示す。分離係数は電流値の減少にともなって増加した。その結果本研究の実験範囲内にお いては、最大分離係数は放電電流値が最小の時に得られた。本研究で使用した実験装置においては 0.8mA 以下の電流値では安定な放電を維持することは出来なかった。また、Fig. 2.5(b)に示すように分 離係数は Ar モル分率が 0.5 程度のときに最大となった。分離係数の滞留時間への依存性は非常に弱い が、Fig. 2.5(c)に示すように、滞留時間の増加と共に若干減少した。Fig. 2.5(d)は分離係数の放電圧力 への依存性を表している。本研究の実験装置によって安定にグロー放電プラズマを生成することがで きた 6Torr までの圧力範囲においては、放電圧力増加に伴い分離係数が増加するという結果が得られ た。

ポリマー中の炭素原子に対する分離係数の net 値も Fig. 2.5(a-d)に示す。この C_3O_2 分子の中央の炭 素原子に由来する、ポリマー中の炭素原子に対して再計算された分離係数の net 値 ${}^{13}\beta_{C}(net)$ は、実際 に実験によって得られるポリマー中の炭素原子に対する分離係数 ${}^{13}\beta_{C}(final)$ と次のように関係付けら れる。

$${}^{13}\beta_{\rm C}(\rm{net}) = [{}^{13}\beta_{\rm C}(\rm{final}) - 1] / [1 - (1 - x_0 + {}^{13}\beta_{\rm C}(\rm{final}) x_0) n_{\rm O}{}^{P} / n_{\rm C}{}^{P}] + 1, \qquad (2.11)$$

ここで x_0 は供給した CO 分子中の ¹³C 同位体分率、 n_0^P 、 n_c^P はそれぞれポリマー中の酸素、炭素の量を表している。電流値が 0.8mA のとき ¹³ β_C (net)は 2.8 となっており、本同位体分離法の非常に高い潜在能力を示している。

生成した CO₂に対する¹³C および¹⁸O 同位体分離係数の実験結果を Fig. 2.6(a-d)に示す。CO₂に対す る分離係数はポリマーに対する分離係数とほぼ同じ傾向を示したが、その値は減少していた。

最大分離係数を含む典型的な実験結果を Table 2.2-5 に示す。¹³C 分離係数の最大値はポリマーに対して 2.31、¹⁸O 分離係数の最大値は CO₂ に対して 1.37 であった。安定生成物に対する反応収率、分離



Fig. 2.5 Enrichment coefficient in polymer deposit.



Fig. 2.6 Enrichment coefficient in CO₂ product.

| | I (mA) | V (kV) | <i>E/N</i> (Td) | Re | action yi | elds | | E | nrichmen | t coeffic | ients | O/C |
|----------------------|-----------|-----------|--------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Run no. | | | | $\theta_{\rm CO2}$ (final) (%) | θ _C (final) (%) | $\theta_{\rm C}({\rm net})$ (%) | _ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{18}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}({\rm net})$ | ratio in deposit |
| A-19 ¹⁾ | 0.5 | 5.8 | 15 | 0.026 | 0.026 | 0.020 | | 1.17 | 1.30 | 2.29 | 2.71 | 0.24 |
| A-23 | 0.8 | 5.8 | 16 | 0.043 | 0.077 | 0.057 | | 1.10 | 1.37 | 2.31 | 2.79 | 0.26 |
| A-15 | 1 | 5.7 | 15 | 0.060 | 0.072 | 0.051 | | 1.14 | 1.35 | 2.24 | 2.77 | 0.30 |
| A-1,10 ²⁾ | 2 | 6.2 | 16 | 0.24 | 0.37 | 0.23 | | 1.04 | 1.20 | 1.87 | 2.44 | 0.39 |
| A-14 | 3 | 6.6 | 18 | 0.49 | 0.79 | 0.50 | | 1.01 | 1.10 | 1.44 | 1.70 | 0.37 |
| A-16 | 4 | 6.4 | 17 | 0.94 | 1.53 | 0.93 | | 1.00 | 1.07 | 1.22 | 1.36 | 0.39 |

Table 2.2 Experimental results with various discharge current (Ar/(Ar+CO)=0.5, t_r =0.35s, p=6Torr,)

1) 放電が不安定だったため、Fig. 2-4 では値を採用していない
 2) A-1, A-10 の平均値

Table 2.3 Experimental results with various Ar mole fractions (I=2mA, $t_r=0.21$ s, p=6Torr)

| | $\Delta r/$ | V (kV) | <i>E/N</i>) (Td) | Re | action yi | elds | E | Inrichmer | t coeffic | ients | O/C |
|--------------|-----------------------|-----------|----------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Run no. (| AI/ (Ar+CO) (%) | | | $	heta_{ m CO2}$ (final) (%) | θ _C (final) (%) | θ _c (net) (%) | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{18}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}({\rm net})$ | ratio in deposit |
| A-22 | 0 | 8.7 | 23 | 0.087 | 0.14 | 0.090 | 1.02 | 1.08 | 1.41 | 1.65 | 0.37 |
| A-3 | 10.9 | 8.1 | 22 | 0.10 | 0.14 | 0.077 | 1.03 | 1.10 | 1.50 | 1.89 | 0.43 |
| A-6 | 29.7 | 7.1 | 19 | 0.13 | 0.15 | 0.094 | 1.06 | 1.16 | 1.71 | 2.10 | 0.36 |
| A-24 | 47.3 | 6.2 | 17 | 0.13 | 0.20 | 0.13 | 1.06 | 1.24 | 1.98 | 2.52 | 0.36 |
| A-5 | 69.7 | 4.5 | 12 | 0.13 | 0.18 | 0.13 | 1.09 | 1.29 | 1.92 | 2.27 | 0.27 |
| A-17 | 86.2 | 3.6 | 9.7 | 0.19 | 0.36 | 0.26 | 1.08 | 1.30 | 1.66 | 1.94 | 0.29 |

Table 2.4 Experimental results with various residence time (I=2mA, Ar/(Ar+CO)=0.5, p=6Torr)

| | <i>t_r</i> (s) | V (kV) | <i>E/N</i> (Td) | Reaction yields | | | E | Enrichment coefficients | | | | |
|----------------------|--------------------------|-----------|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| Run no. | | | | $	heta_{CO2}$ (final) (%) | θ _C (final) (%) | θ _C (net) (%) | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{18}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}({\rm net})$ | ratio in deposit | |
| A-21 | 0.10 | 6.1 | 16 | 0.070 | 0.10 | 0.065 | 1.06 | 1.20 | 1.92 | 2.47 | 0.37 | |
| A-24 | 0.21 | 6.2 | 16 | 0.13 | 0.20 | 0.13 | 1.06 | 1.24 | 1.98 | 2.52 | 0.36 | |
| A-1,10 ¹⁾ | 0.37 | 6.2 | 16 | 0.24 | 0.37 | 0.23 | 1.04 | 1.20 | 1.87 | 2.44 | 0.39 | |
| A-8,20 ²⁾ | 0.60 | 6.2 | 16 | 0.44 | 0.63 | 0.43 | 1.04 | 1.19 | 1.83 | 2.25 | 0.33 | |
| A-7 | 0.86 | 6.2 | 16 | 0.57 | 0.91 | 0.60 | 1.04 | 1.18 | 1.83 | 2.26 | 0.34 | |

1) A-1, A-10 の平均値

2) A-8, A-20 の平均値

| | p (Torr) | V (kV) | <i>E/N</i> (Td) | Reaction yields | | | E | Enrichment coefficients | | | |
|----------------------|-------------|-----------|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Run no. | | | | $	heta_{CO2}$ (final) (%) | θ _C (final) (%) | $\theta_{\rm C}({\rm net})$ (%) | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{18}\beta_{\rm CO2}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}$ (final) | $^{13}\beta_{\rm C}({\rm net})$ | nole ratio in deposit |
| A-11 | 2 | 3.6 | 29 | 0.81 | 1.48 | 0.83 | 1.02 | 1.05 | 1.05 | 1.09 | 0.44 |
| A-18 | 3 | 4.2 | 23 | 0.35 | 0.62 | 0.38 | 1.03 | 1.10 | 1.31 | 1.50 | 0.38 |
| A-9 | 4 | 4.6 | 18 | 0.22 | 0.36 | 0.23 | 1.05 | 1.14 | 1.65 | 2.00 | 0.34 |
| A-1,10 ¹⁾ | 6 | 6.2 | 16 | 0.24 | 0.37 | 0.23 | 1.04 | 1.20 | 1.87 | 2.44 | 0.39 |
| A-12 | 8 | 7.8 | 16 | 0.24 | 0.36 | 0.22 | 1.02 | 1.14 | 1.66 | 2.07 | 0.38 |
| A-13 | 10 | 8.9 | 14 | 0.22 | 0.30 | 0.18 | 1.04 | 1.16 | 1.72 | 2.18 | 0.39 |

Table 2.5 Experimental results with various discharge pressure (I=2mA, Ar/(Ar+CO)=0.5, $t_r=0.35s$)

1) A-1, A-10 の平均値

係数ともに既往の研究に比べて十分大きな値を得ることが出来た。しかし、分離係数の実験値と理論 計算により予測された値^{40,42)}とを比較した場合には、実験値は理論値を大きく下回っていた。また、 Table 2.2-5 から読み取れるもう一つ重要な結果は、異なる生成物および異なる同位体種に対する分離 係数の間に常に次の関係が成立していたことである。

$$^{13}\beta_{\rm C}({\rm final}) > {}^{18}\beta_{\rm CO2}({\rm final}) > {}^{13}\beta_{\rm CO2}({\rm final}).$$
 (2.12)

分離係数の理論値と本研究の実験値が異なったこと、および分離係数の実験値の間に式(2.12)のよう な関係が成立していた理由を求めるために、2.3.4 項において解析解を用いた実験結果の考察を行う。

2.3.4 解析解および既往の実験結果との比較

本研究では第3章および第4章において数値解析モデルを構築し、実験結果の定量的な考察を行う。 しかし、まずこの章において Gordiets らによって解析的に導かれた振動励起分子に対する分離係数の 近似式を用いて実験結果の定性的な考察を行う。Gordiets らの分離係数はあくまでも振動励起分子に 対する理論値であり、本実験において得られている分離係数は最終生成物に対する値であるため、直 接比較することはできないが、以下に示すいくつかの仮定を設けることで比較を行うことが可能であ る。このように実験結果の大まかな傾向をつかむことは後の詳細な数値解析モデル構築のためにも有 益であろう。

Gordiets らは2原子分子の2種類の同位体からなる系に対する近似解析手法によって、次の濃縮係数を導いている。

$$\beta(v) = f_A(v) / f_B(v) - 1$$

= $\exp\left\{\frac{E_B(1) - E_A(1)}{T_v} \frac{E_B(1)}{2\omega_{eB} x_{eB}} \left[1 - \frac{T_v}{E_B(1)} \frac{1}{2T_g} \left(E_B(1) - E_A(1) - 2\omega_{eB} x_{eB}\right)\right]\right\} - 1,$ (2.13)

ここで $f_A(v) = N_A(v)/N_A$ は振動分布関数(VDF: vibrational distribution function)、 $N_A(v)$ は振動準位がvである A 分子の数密度、 N_A は A 分子の数密度、 $E_B(v)$ は振動準位がvである B 分子の数密度、 x_e は B 分子の非調和定数、 T_v は B 分子の振動温度、A と B は同位体種を表している($N_A = N_B$)。ここで振動温度 T_v は次式のように振動準位が0および1 である分子の数密度比から定義されている。

$$T_{\nu} = \frac{E_{\rm B}(1) - E_{\rm B}(0)}{k \ln(N_{\rm B}(0)/N_{\rm B}(1))}, \qquad (2.14)$$

k はボルツマン定数である。本実験で得られた分離係数と Gordiets らの濃縮係数を比較するために式 (2.13)を次のように変形する。

$$^{i}\beta$$
(VDF)= β (v) + 1, (2.15)

ここで、^{*i*} β (VDF)は振動励起分子に対する分離係数で、*i*=13 と 18 はそれぞれ同位体種 ¹³C¹⁶O と ¹²C¹⁸O を表す。Fig. 2.7(a)、(b)に ^{*i*} β (VDF)のガス並進温度への依存性を異なる振動温度 T_V に対して示す。



Enrichment coefficient ¹⁸ β (VDF) $-T_{v}=2100$ K 2000K Farrenq(Tv=2100K) 10 2500K 3000K 4000K 5000K 6500K This study (18O in CO2) 0 100 200 300 400 Translational temperature [K] (b) Enrichment coefficient for vibrationally

Fig. 2.7 Estimated isotope enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules by Eq. (2.13).

excited 12C18O

Fig. 2.7(a)、(b)には Bergman らおよび Farrenq らによる実験結果もプロットしてある。彼らの実験においては、赤外分光測定によって得られた CO 分子の振動分布をもとに振動励起した CO 分子に対する分離係数が得られている。この図から Gordiets らの理論値は実験値よりも大きく、振動温度に換算して 1000K 程度のずれが生じていることがわかる。このように、解析解を用いて実験値を定量的に評価する場合にはある程度の誤差を見込まなくてはならない。しかし、Gordiets らの解析解は定性的な特徴を考察するには十分信頼性があり³⁷⁾、非常に簡便で、有益である。Fig. 2.7(c)に示すように、¹⁸ β (VDF)と¹³ β (VDF)の比率はほぼ 1 であり、振動励起過程における¹²C¹⁶O に対する¹³C¹⁶O と¹²C¹⁸O の選択性はほぼ同じであることがこの解析解から予測できる。実際、Farrenq らの実験において¹⁸ β (VDF) \simeq ¹³ β (VDF) \simeq 4.3 が得られている³⁴⁾。したがって、振動分布関数の考察からまず以下のよう

$${}^{3}\beta(\text{VDF}) \sim {}^{18}\beta(\text{VDF}). \tag{2.16}$$

次に、Gordiets らの解析解と本研究の実験値とを比較するために、生成物中の同位体組成と振動励 起分子の同位体組成を関係付ける PVM 反応(2.6)のモデル化を行う。PVM 反応は振動励起した分子同 士によって引き起こされ、選択的に励起された重い同位体を生成物中へと分配する役割を果たすので、 そのモデル化は非常に重要である。炭素同位体に着目した場合、一般的に次の2つの経路が起こり得 る。

$$^{12}\text{CO}(v) + ^{13}\text{CO}(w) \xrightarrow{k_{6a}} ^{13}\text{C} + ^{12}\text{CO}_2$$
, (2.6a)

$$^{12}\text{CO}(v) + ^{13}\text{CO}(w) \xrightarrow{k_{6b}} ^{12}\text{C} + ^{13}\text{CO}_{2}$$
 (2.6b)

PVM 反応をモデル化する際の 1 つ目の問題は(2.6a)と(2.6b)の分岐率の決定である。現時点では次のように分岐率を決めることが最も妥当であると考えられている。すなわち $E_{\nu}>E_{w}$,のとき $k_{6a}=0$ 、 $E_{\nu}<E_{w}$ のとき $k_{6b}=0$ である ¹⁷⁾。この場合には、次の関係が得られる(付録 A 参照)。

$$^{13}\beta_{\rm C}({\rm PVM}) \simeq {}^{13}\beta({\rm VDF}),$$
 (2.17)

ここで ${}^{13}\beta_{\rm C}({\rm PVM})$ は PVM 反応で生成した炭素原子に対する ${}^{13}{\rm C}$ 分離係数である。

PVM 反応をモデル化する 2 つ目の問題は、その速度定数が反応分子の振動エネルギーにどのよう に依存しているかである。振動励起準位の組合わせごとに異なる速度定数を用いて計算するには数値 解析手法が必要となる。しかし、振動励起分子の割合が低い場合には、速度定数の振動励起準位依存 性を考慮せずに、次の関係式を導くことができる(付録 A 参照)。

$$^{13}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) \simeq 1,$$
 (2.18)

$$^{18}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) \simeq (^{18}\beta(\rm VDF) + 1)/2,$$
 (2.19)

ここで ${}^{13}\beta_{CO2}(PVM)$ 、 ${}^{18}\beta_{CO2}(PVM)$ は PVM 反応で生成する CO_2 に対する ${}^{13}C$ 、 ${}^{18}O$ 分離係数である。 (2.16-19)式から、次の関係を導くことができる。

$${}^{13}\beta_{\rm C}({\rm PVM}) \ge ({}^{13}\beta_{\rm C}({\rm PVM}) + 1)/2 \simeq ({}^{18}\beta({\rm VDF}) + 1)/2 \simeq ({}^{18}\beta({\rm VDF}) + 1)/2$$
$$\ge {}^{18}\beta_{\rm CO2}({\rm PVM}) \ge {}^{13}\beta_{\rm CO2}({\rm PVM}) \simeq 1, \qquad (2.20)$$

(2.20)式からある程度(2.12)式を説明することが可能であるが、β(final)とβ(PVM)の関係が求まらないのでこれ以上の議論を行うには反応過程の数値解析が必要である。

ここで仮に β (final)= β (PVM)と仮定すれば、(2.20)式から(2.12)式を説明することができる。またこの 仮定を行った場合には、式(2.17, 19)を用いて実験結果 ¹³ β (final)、¹⁸ β (final)と Gordiets らによる理論値 とを比較することも可能である。Fig. 2.7(a)、(b)にはこれらの仮定のもと本研究の実験結果が Gordiets らの解析解と比較されている。ここで、実験におけるガス並進温度 T_g は供給ガスおよび放電管が液体 窒素により冷却されていたことから約 100K と推測した。この図から振動温度の実験値は、4000-6500K であると推測されるが、この値は解析解に含まれる誤差を考慮したとしても高すぎるように思われる。 言い換えれば、本研究の分離係数の実験値は解析解から推測される理論値に比べ小さい。更に、 ¹³ β (final)から推算した振動温度と ¹⁸ β (final)から推算した振動温度の間には大きな隔たりがある。これ らの原因は Farrenq らが指摘しているように、ある程度は解析解の欠陥に起因していると思われる ³⁴⁾。 しかし主な原因は、実験では最終生成物の濃縮度が同位体選択性のない反応によって生じた生成物や 同位体スクランブル反応によって希釈されていたためであると考えることができる。すなわち、実際 には β (final) < β (PVM)であり、またその希釈度が生成物間で異なっていたことが推測される。以上、 解析解を用いた考察から本実験における分離係数が理論予想よりも低かった理由として、以下の2つ の原因が挙げられる。すなわち、

- (1) プラズマ中の CO 分子の振動温度が 4000-6500K と高すぎた
- (2) PVM 反応生成物中の高濃縮された¹³C、¹⁸O が同位体スクランブル反応により希釈されてしまった

第4章の解析結果から、プラズマ中のCO分子振動温度は1500K~3000K程度であると推測されるので、(2)の理由がより妥当であると考えられる。希釈機構の例としては、例えば、プラズマ中の自由 電子はCO、CO₂、O₂などを解離し、更に解離した酸素原子によって様々な化学反応を引き起こす。 また、ポリマー中には電子衝突解離で生成した炭素原子が取り込まれる。

$$CO + e = C + O + e,$$
 (2.21)

$$CO_2 + e \qquad CO + O + e,$$
 (2.22)

$$O_2 + e = O + O + e,$$
 (2.23)

$$C + O + Wall$$
 $CO + Wall$, (2.24)

$$CO + O + Wall$$
 $CO_2 + Wall$, (2.25)

$$O + O + Wall$$
 $O_2 + Wall$, (2.26)

Fig. 2.8 に、これら希釈機構についての流れ図を示す。

様々な濃縮希釈度に対する β (final)と β (PVM)の関係を Fig. 2.9 に示す。Rich らの実験結果もこの図に プロットした。彼らのレーザー生成 CO プラズマ実験においては、¹³C 分離係数 3.8、3.3、1.2 がそれ ぞれ振動励起 CO 分子、C₂ 中間生成物、析出したポリマーに対して得られている³⁷⁾。これらの値を Fig. 2.9 にプロットすることで、C₂中の 18%の炭素原子、およびポリマー中の 93%の炭素原子が PVM 反応以外で生成したと推算される。Fig. 2.9 には Abzianidze らによって得られた実験結果もプロット されている。1.2.2 項で述べたように、彼らの CO パルス放電実験においては分離係数約 4.5 が質量分 析計のマススペクトル *m/e*= 12 と 13 の比から得られている。Abzianidze らの実験および本研究の実験 においては振動励起分子に対する分離係数は測定していないので、¹³ β_{C} (PVM) = ¹³ β (VDF) = 4.5 および ¹⁸ β_{C} (PVM) =[1+ ¹⁸ β (VDF)]/2 = 2.75 と仮定し、図中にプロットしてある。この場合、Fig. 2.9 から本研 究の最終生成物の濃縮度は大幅に希釈されていること、またその傾向は CO₂ においてより顕著である ことが推測できる。例えば、¹³ $\beta_{C}(PVM) = {}^{13}\beta(VDF) = 4.5$ および ${}^{18}\beta_{C}(PVM) = [1 + {}^{18}\beta(VDF)]/2 = 2.75$ と仮定した場合には、ポリマー中の炭素原子の 62%および CO₂の 79%が PVM 反応以外の反応からの寄与であると推算できる。



Fig. 2.8 Flow diagram of enrichment and de-enrichment paths.



Fig. 2.9 Dependence of ${}^{13}\beta_{\rm C}({\rm final})$ on ${}^{13}\beta({\rm PVM})$ (—) and ${}^{18}\beta_{\rm CO2}({\rm final})$ on ${}^{18}\beta({\rm PVM})$ (---) for various PVM product ratios.

2.4 まとめ

CO グロー放電による炭素と酸素の同位体分離実験を行った。反応生成物および供給ガス中の同 位体組成を四重極質量分析計によって測定した。安定生成物として CO₂ と放電管の内壁に析出したポ リマー状の物質が得られた。反応生成物の反応収率と、反応生成物のうち析出物の実験式を気体容量 分析法によって決定した。析出物は炭素と酸素から構成されており、酸素/炭素のモル比は 0.35±0.05 であった。同位体分離係数は放電電流に対して負の依存性を示したが、反応収率は逆の傾向を示した。 その結果、分離係数の最大値は、放電電流と反応収率が最小のとき得られた。¹³C 分離係数の最大値 は析出物に対して 2.31、¹⁸O 分離係数の最大値は CO₂に対して 1.37 であった。安定生成物中の ¹³C、 ¹⁸O 同位体分離係数の実験結果と、解析モデルによって計算された分離係数の理論値との比較検討か ら、最終生成物中には同位体選択性の無い反応により生じた生成物が多量に含まれており、その傾向 は CO₂においてより顕著であるという知見が得られた。

第3章 同位体分離現象の解析モデル

3.1 振動エネルギー分布の解析モデル

非平衡 CO プラズマ中の CO 分子の振動励起分布に関する速度論研究は、現在まで CO レーザーの 開発にともなって精力的に行われてきた⁵⁴⁻⁶⁵⁾。本研究で用いる同位体分離現象を解析するための速度 論モデルは、それら CO レーザー中の反応過程解明を目的として行われた CO 分子の振動速度論に関 する研究の成果を参考にした。更に、反応生成物中の同位体組成を計算するために、この CO 分子の 振動速度論モデルに、炭素・酸素の同位体を考慮したより詳細な原子分子過程を追加した。本研究の 速度論モデルが既存の研究の速度論モデル(1.2.2 項で述べた CO 分子の振動エネルギー交換反応に生 じる同位体効果を対象とした Dolinina⁴⁰⁾ら、Akulintsev⁴²⁾ら、Farrenq⁴⁴⁾らの研究で用いられた速度論モ デル)と異なる主な点を以下に示す。

- ・ 電子衝突による振動励起反応が外部励起項として考慮されている
- ・ 振動励起エネルギーの電子励起エネルギーへの遷移反応が考慮されている
- 電子衝突直接解離反応および解離反応により生成するO原子やC原子が引き起こす放電管壁での
 表面反応などの反応生成物の同位体スクランブル反応が考慮されている
- ・ 同位体種が¹²C、¹³C、¹⁶O だけでなく¹⁴C、¹⁸O も考慮できる(同時に計算できるのは炭素・酸素を 共に含む 3 つの同位体種まで)

以下に本研究の解析モデルの解説を行う。まず本解析モデルの支配方程式である振動準位 v の CO 分子に対する速度式は次のように記述できる。

$$\frac{dN_{i,p}^{v}}{dt} = (e - V)_{i,p}^{v} + (V - V)_{i,p}^{v} + (V - T)_{i,p}^{v} + (SRD)_{i,p}^{v} + (V - E)_{i,p}^{v} + (Chem.)_{i,p}^{v} ,$$

$$i=1, 2, p=1, 2, v=0, 1, \dots, v_{\max}, \qquad (3.1)$$

ここで、 N_{i,p^v} [cm⁻³]はC(*i*)O(*p*)(*v*)分子の数密度、*v*はC(*i*)O(*p*)分子の振動量子数(v_{max} =50)、*i*および*p*はそれぞれ炭素および酸素の同位体を表す。すなわち、

$$C(1) = {}^{12}C, C(2) = {}^{13}C,$$
 (3.2a)

$$O(1) = {}^{16}O, O(2) = {}^{18}O,$$
 (3.2b)

である。(3.1)式右辺各項については以下の節において説明を行う。(3.1)式はガス並進温度 T_gにおける ボルツマン分布を初期条件として、ルンゲ・クッタ法により数値積分を行った。分子数密度は本研究 の実験における圧力値 6Torr(0.80 kPa)から算出した。ガス並進温度 T_gは、供給ガスおよび放電管が液 体窒素により冷却されていたことから、100K と仮定した。後に示すように、電子密度、平均電子エ ネルギー、電子エネルギー分布はいずれも同位体分離係数に影響を及ぼす重要なパラメータであり、 Ar 分率、放電電圧、放電圧力等の放電条件に著しく影響を受けるので、放電条件ごとにそれらを計算 し、その値を用いて(3.1)式の電子衝突反応の計算を行い、同位体組成を求めることが必要である。し かし、このような手法を行うと計算の負荷が大きく、また、電子密度、平均電子エネルギー、電子エ ネルギー分布が同時に求まる反面。それらを独立に評価することができない。そこで、本研究ではま ず電子エネルギー分布としてはマクスウェル分布またはドリベスティン分布を用い、電子密度は放電 電流、放電管断面積、ドリフト速度^{66,67)}から推算した代表値を用い、平均電子エネルギーをパラメー タとして計算を行った。こうすることで、電子エネルギー分布、電子密度、平均電子エネルギーの影 響を独立に評価した。その後で、3.3 節で述べる電子エネルギー分布に対する Boltzmann 方程式を解 くことにより、電子エネルギー分布、平均電子エネルギー、電子密度を算出し、電子エネルギー分布 の影響および分布仮定の妥当性の評価、最適な放電条件の推算等を行った。

3.1.1 電子衝突励起(e-V)反応

(3.1)式右辺の第一項 $(e-V)_{i,p^v}$ は電子衝突による N_{i,p^v} 変化の反応速度を表す。

$$C(i)O(p)(v) + e C(i)O(p)(w) + e,$$

i=1, 2, p=1, 2, v=1,2,...,50, w=1,2,...,50, (3.3)

$$(e-V)_{i,p}^{v} = \sum_{w} \left(k_{e}^{w,v} N_{e} N_{i,p}^{w} - k_{e}^{v,w} N_{e} N_{i,p}^{v} \right) \quad , \tag{3.4}$$

ここで $k_e^{v,w}$ は反応式(3.3)に対する速度定数、 N_e は電子密度[cm⁻³]である。速度定数 $k_e^{v,w}$ は次式を用いて計算した。

$$k_e^{v,w} = \int_{\varepsilon^*}^{\infty} \overline{u}_e(\varepsilon) \,\sigma_{i,p}^{v,w}(\varepsilon) \,f_e(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon, \tag{3.5}$$

ここで $f_e(\varepsilon)$ は電子エネルギー分布関数でありマクスウェル分布、ドリベスティン分布、または Boltzmann 方程式解法から得られた分布を用いた。 $\bar{u}_e(\varepsilon)$ は電子の速度、 $\sigma_{t,p}^{v,w}(\varepsilon)$ は振動励起断面積であ る。断面積データは参考文献 68)のデータを用いた。v 0 の断面積は次式を用いて算出した⁶⁹。

$$\sigma^{\nu,w}(\varepsilon) = (1 + vh\omega/\varepsilon) \frac{\sigma^{0,v}(\varepsilon + vh\omega)\sigma^{0,w}(\varepsilon + vh\omega)}{\sigma^{r}_{el}(\varepsilon + vh\omega)}, \qquad (3.6)$$

ここで ω は CO の主振動数、hはプランク定数、そして $\sigma_{el}^{r}(\varepsilon)$ は全弾性衝突断面積の共鳴部分である。

3.1.2 振動エネルギー交換(V-V)反応

右辺第二項(V-V)_{*i*, p^v}は V-Vプロセスによる N_{i,p^v} 変化の反応速度を表す。

$$C(i)O(p)(v) + C(j)O(q)(w) C(i)O(p)(v-1) + C(j)O(q)(w+1),$$

$$i=1, 2, p=1, 2, j=1, 2, q=1, 2, v=1,2, \cdots, 50, w=1,2, \cdots, 50, (3.7)$$

$$(V-V)_{i,p}^{v} = \sum_{j=1}^{2} \sum_{q=1}^{2} \sum_{w} \left[\left(-k_{ijjq}^{v,v-1;w,w+1} N_{i,p}^{v} N_{j,q}^{w} + k_{ijjq}^{v-1,v;w+1,w} N_{i,p}^{v-1} N_{j,q}^{w+1} \right) + \left(-k_{jqip}^{w,w-1;v,v+1} N_{j,q}^{w} N_{i,p}^{v} + k_{jqip}^{w-1,w;v+1,v} N_{j,q}^{w-1} N_{i,p}^{v+1} \right) \right], \qquad (3.8)$$

ここで *k_{ipjq}v,v-1; w,w+1* は反応式(3.7)の速度定数である。(3.7)式の逆反応の速度定数 *k_{ij}v-1,v: w+1,w* は詳細釣り 合いの式により次式で表される。

$$k_{ipjq}^{v-1,v:w+1,w} = k_{ipjq}^{v,v-1;w,w+1} \exp\left[-\left(\Delta E_{i,p}^{v} - \Delta E_{j,q}^{w+1}\right)/kT\right],$$
(3.9)

$$\Delta E_{i,p}^{v} = E_{i,p}^{v} - E_{i,p}^{v-1}, \qquad (3.10)$$

ここで *E_{i,p^v}*は振動準位 *v* である同位体 C(*i*)O(*p*)の振動エネルギーである。計算モデルにおいて同位体 効果が再現されるのは、(3.9)式によって同位体間で V–V 反応の速度定数が異なることが原因である。 V–V 反応の速度定数には Refs. 57, 58)の式を用いた。

3.1.3 振動エネルギーの並進エネルギーへの緩和(V-T)反応

右辺第三項(*V-T*)_{*i*,*p*^{*v*}}は CO および Ar との衝突による V–T プロセスによる N_i^v 変化の反応速度を表す。

$$C(i)O(p)(v) + M C(i)O(p)(v-1) + M, M=Ar, CO, i=1,2, p=1,2, v=1,2, \cdots, 50,$$
(3.11)

$$(V-T)_{i,p}^{v} = -\sum_{M} k_{i,p,M}^{v,v-1} \left(N_{i,p}^{v} N_{M} - N_{i,p}^{v-1} N_{M} \exp\left[-\Delta E_{i,p}^{v} / kT\right] \right), \qquad (3.12)$$

ここで *k*_{*i,p,M}^{<i>v,v-1*} は反応式(3.11)に対する速度定数を表している。本計算モデルにおいては、CO、Ar 以 外の化学種(例えば CO₂, O₂, O, C など)による V-T プロセスは、それらの濃度が小さいことから無 視した。V-T プロセスの速度定数は M=Ar に対して Refs. 57, 58)を、M=CO に対しては Refs. 70, 71) を参考に求めた。</sub>

3.1.4 自発放出緩和(SRD: spontaneous radiative decay)反応

CO分子の自発放出による振動緩和反応の反応速度は、(SRD)_{i,p}^vによって表現される。

$$C(i)O(p)(v) C(i)O(p)(v-u) + hv,$$

i=1, 2, p=1, 2, v=u, u+1,...,50, u=1, 2, 3, 4, (3.13)

$$(SRD)_{i,p}^{v} = \sum_{u=1}^{u^{*}} \left(-A_{i,p}^{v,v-u} N_{i,p}^{v} + A_{i,p}^{v+u,v} N_{i,p}^{v+u} \right) , \qquad (3.14)$$

ここで A_i^{v+uv} はアインシュタインの A 係数[1/s]であり、振動準位 v+u の C(i)O(p)分子が振動準位 $v \land$ と脱励起する速度を表している。本計算モデルにおいては、 $u^* \leq 4$ までの遷移が考慮されている。 $A_{i,p}^{v+uv}$ の値は Refs. 58, 72)の式から求めた。

3.1.5 振動エネルギーによる電子励起状態への遷移(V-E)反応

CO 分子の振動励起状態をモデル化する際に、振動エネルギーが電子励起エネルギーへと変換され る過程(V-E 過程)を考慮することの重要性が、1980年代半ば以降注目を集めてきた。 $a^3\Pi$ への V-E 遷 移過程の VDF への影響は Farrenq らによって最初に議論された⁴⁴⁾。A¹Пへの V-T 遷移過程は、Deleon らによって数値解析モデルにおいて考慮されている⁵⁷⁾。最近、Porshnev らは、実験結果と V-E 過程 を考慮した計算モデルによる結果との比較から、 $a^3\Pi$ への遷移が v>25 での CO の振動緩和に対してよ り重要な役目を果たしていると結論づけている⁵⁵⁾。そこで、本研究でも $a^3\Pi$ への V-E 遷移過程を計算 モデルにおいて考慮した。(3.1)式右辺の項(V-E)_{i,p}^v は電子基底状態 X¹Σ⁺、振動準位 v の C(i)O(p)分子が 電子励起状態 $a^3\Pi$ へ遷移する V-E 過程による $N_{i,p}^{v}$ 変化の反応速度を表している。

$$C(i)O(p)(X^{1}\Sigma^{+}, v) + C(j)O(q)(X^{1}\Sigma^{+}, w) \qquad C(i)O(p)(a^{3}\Pi) + C(j)O(q)(X^{1}\Sigma^{+}, m),$$

$$i=1, 2, p=1, 2, j=1, 2, q=1, 2, v=1, 2, \cdots, 50, w=1, 2, \cdots, 50, E_{i,p}v + E_{j,q}w \ge E_{V-E}, \qquad (3.15)$$

ここで E_{i,p^v} 、 E_{j,q^w} は衝突を起す CO 分子のエネルギーであり、 $E_{V-E \simeq}$ 6eV は V–E 遷移反応(3.15)の活性化エネルギーである ⁵⁵⁾。電子励起状態 a³Пは寿命10ms の準安定準位である ⁵⁵⁾。

$$C(i)O(p)(a^{3}\Pi) + M \qquad C(i)O(p)(X^{1}\Sigma^{+}, n) + M, \quad i=1, 2.$$
 (3.16)

本研究では、計算モデルを簡略化するため電子状態 $X^{1}\Sigma^{+}$ と $a^{3}\Pi$ は直ちに平衡に達すると仮定し、 $a^{3}\Pi$ 状態の濃度についての計算は行わなかった。また m=n=0 とした。この場合、(3.15)式の反応速度は次 のように表せる。

$$(V-E)_{i,p}^{v} = \sum_{j=1}^{2} \sum_{q=1}^{2} \sum_{w} \left[-2k_{V-E}N_{i,p}^{v}N_{j,q}^{w} \right], \ v > 0,$$
(3.17)

$$(V-E)_{i,p}^{v} = -\sum_{u=1}^{u_{max}} (V-E)_{i,p}^{u}, \quad v = 0,$$
(3.18)

ここで umax=50、kv-E は反応式(3.15)の速度定数である。kv-E については第4章で議論を行う。

3.1.6 化学反応(Chem.)

(3.1)式の右辺第六項(*Chem.*)_{*i*, *p*^vは、化学反応に起因した *N*_{*i*,*p*^v} 変化の反応速度を表す。}

$$(Chem.)_{i,p}^{v} = \sum R_{i,p}^{v}$$
, $i=1, 2, p=1, 2, v=1,2,\cdots,50,$ (3.19)

ここで *R_{i,p^v}* は C(*i*)O(*p*)(*v*)分子が関与する化学反応の反応速度を表す。化学反応項の計算において考慮 した素反応過程および反応速度 *R_{i,p^v}* に関しては 3.2 節において詳しく述べる。

3.1.7反応速度の比較

3.1.1 ~ 3.1.6 項において説明した振動励起・脱励起反応による、振動励起した CO 分子の増加・減少 の反応速度を Fig. 3.1 に示す。この反応速度の計算結果は Fig. 4.22(a)(第4章)の *E/N*=80Td(*p*=6Torr, CO/Ar=50/50)の計算における滞留時間 0.35s の時点での反応速度を表している。図中の e-D は電子衝 突による直接解離反応、Wall は表面反応、Scramble は同位体スクランブル反応(4.17)を表しており、 それぞれ 3.2 節および 4.3 節において説明を行う。Fig. 3.1(a)から、振動励起分子の緩和は主に V-E 反応および自発放出緩和(SRD)反応が支配していることがわかる。V-T 緩和の反応速度は、SRD 反応速度の 1/100 程度であり、この計算条件の場合よりも Ar 分圧が 100 倍程度大きくならない限り、SRD 反応に比べて無視できることが読みとれる。



Fig. 3.1 Reaction rate of vibrational relaxation and excitation of CO molecules by each process.

また、Fig. 3.1(b)から、振動励起反応の支配過程を特定することができる。まず、v=1~7 において e-V 反応速度が V-T 反応速度を上回っており、この計算条件においては外部励起エネルギーが CO 分子の 振動モードへと蓄積されることが確認できる。次に、V-V 反応速度は e-V 反応速度よりも約3桁も大きく、振動エネルギーの各準位への分配は、低振動準位においても V-V 反応が支配していることが読みとれる。

3.2 反応生成物の解析モデル

ここでは反応生成物の生成量および同位体組成の計算方法についての説明を行う。本計算モデルに おいては、管壁に吸着した固相のCO₂分子CO₂(s)およびC原子C(s)を最終生成物として計算を行った。 CO₂(s)およびC(s)の生成量および同位体組成を計算するために考慮した化学種および素反応過程を以 下に示す。CO分子の関与する素反応過程は、3.1.6項で説明した振動分布関数に関する速度式中の反 応項を計算するのにも用いられている。 3.2.1 化学種

計算モデルにおいて考慮した化学種は、気相の CO、CO₂、C、O、O₂および固相の化学種 CO₂(s)、 C(s)である。これ以外にも生成することが予想される様々な化学種が存在するが、以下に述べる理由 により計算モデルの中では考慮しなかった。

1) O_3 , O^-

主に以下の反応によりO₃、O⁻が生成する可能性がある。

$$O_2 + O + M$$
 $O_3 + M, k_f = 5.8E-34 \text{ cm}^6/\text{s} (T_g = 300 \text{ K})^{73}$, (3.20)

$$O_2 + e = O + O^-,$$
 (3.21)

CO + e C + O⁻,
$$k_f$$
 = 2E-13 cm³/s (T_e =2.5eV、Fig. 4.35 参照), (3.22)

本研究の計算結果においては O₂および O の数密度が低かったこと、および O₃が生成した場合には液体窒素で冷却した管壁に紫色の液体となって凝縮するが、本研究の CO プラズマの場合には、生成が確認されなかったことから、O₃および O⁻は無視した⁷⁴⁻⁷⁶⁾。しかし、負イオン O⁻は非常に活性であり、 例えば、O⁻と CO 分子反応による CO₂生成反応の速度定数は非常に大きいという報告がある。

$$CO + O^{-}$$
 $CO_2 + e, k_f = 5E-10 \text{ cm}^3/\text{s}^{77},$ (3.23)

したがって、O⁻の濃度が低くても CO₂生成に対して重要な役割を果たしている可能性があるので、より詳細な解析を行う場合には、O⁻および O⁻が引き起こす素反応を計算モデルに加えることが必要であると思われる。

2) C_{2} , $C_{2}O$, $C_{3}O_{2}$

 C_2 、 C_2O 、および C_3O_2 分子は、管壁に析出する C_3O_2 ポリマー生成に深くかかわっているので、そのモデル化は非常に重要である。

$$C + C + M$$
 $C_2 + M, k_f = 3.0E-33 \text{ cm}^6/\text{s}^{-78}$, (3.24)

C + CO + M $C_2O + M, k_f = 6.3E-32 \text{ cm}^6/\text{s} (T_g = 300\text{K})^{79}$. (3.25)

$$C_2O + CO + M = C_3O_2 + M,$$
 (3.26)

しかし、これらの分子に関する反応速度データは報告例が少なく、特に表面反応の速度データがまったく発見できなかったこと、および実験におけるポリマー中の O/C モル比の変化が比較的小さかったことから、本研究では管壁に吸着する炭素原子のみを計算し、ポリマー中に取り込まれる CO 分子量は実験で得られた O/C モル比を用いて見積もった。

3) 準安定準位の化学種 CO*、O₂*、O*、Ar*

準安定準位原子・分子が関与する CO 分子の解離反応が起こることが考えられる。特に、準安定準 位 CO(а³П)への遷移反応は、PVM 反応に比べて 100 倍以上大きいので、その扱いは重要である。

$$CO(v) + CO(w) \qquad CO(a^{3}\Pi) + CO, \qquad (3.27)$$

$$CO + e \qquad CO(a^{3}\Pi) + e, \qquad (3.28)$$

 $CO(a^{3}\Pi)$ は以下の反応により CO_{2} やC原子を生成する。

CO(
$$a^{3}\Pi$$
) + CO CO₂ + C, $k_{f} = 1.4\text{E}-12 \text{ cm}^{3}/\text{s} (T_{g} = 300-350\text{K})^{80}$, (3.29)

$$CO(a^{3}\Pi) + e \qquad C + O + e, \qquad (3.30)$$

$$CO(a^{3}\Pi) + O_{2}$$
 $CO_{2} + O, k_{f} = 6.0E-12 \text{ cm}^{3}/\text{s}^{77},$ (3.31)

しかし、計算モデルを簡略化するため、および速度データが少ないことから、計算モデルでは考慮し なかった。CO(a³Π)をモデルに加えることは、今後の重要な課題の一つである。

3.2.2 素反応

反応項において考慮した化学反応を以下に示す。

(1) Purely vibrational mechanism (PVM) reaction

$$C(i)O(p)(v) + C(j)O(q)(w)$$
 $C(i) + O(p)C(j)O(q),$ $E_{i,p}^{v} + E_{j,q}^{w} \ge E_{PVM}.$ (3.32)

(2) Electron impact dissociation

$$C(i)O(p)(v) + e \qquad C(i) + O(p) + e,$$
 (3.33)

$$O(p)C(i)O(q) + e \qquad C(i)O(p)(v) + O(q) + e,$$
 (3.34)

$$O(p)O(q) + e \qquad O(p) + O(q) + e.$$
 (3.35)

(3) Heterogeneous reaction

$$C(i)(s) + O(p) + Wall \qquad C(i)O(p)(v) + Wall, \qquad (3.36)$$

$$C(i)O(p)(v) + O(q) + Wall \qquad O(p)C(j)O(q)(s) + Wall, \qquad (3.37)$$

$$O(p) + O(q) + Wall$$
 $O(p)O(q) + Wall.$ (3.38)

(4) Stable products formation

$$C(i) + Wall \qquad C(i)(s) + Wall, \qquad (3.39)$$

$$O(p)C(j)O(q) + Wall \qquad O(p)C(j)O(q)(s) + Wall.$$
(3.40)

ここで、*v*=1,2,・・・,50、*w*=1,2・・・,50 は CO 分子の振動量子数、*E*_{PVM ~}6eV は PVM 反応(3.32)の活性化 エネルギーであり^{56,102)}、*i*=1,2、*j*=1,2 および *p*=1,2、*q*=1,2 はそれぞれ炭素および酸素の同位体を表す。 すなわち、

$$C(1)={}^{12}C, C(2)={}^{13}C,$$
 (3.41)

$$O(1) = {}^{16}O, O(2) = {}^{18}O,$$
 (3.42)

である。

PVM 反応は振動励起した分子同士によって引き起こされ、選択的に励起された重い同位体を生成物中へと分配する役割を果たすので、そのモデル化は非常に重要である。第2章でも述べたように、 一般的には、PVM反応には次の二つの同位体分岐経路があると考えられる。

$${}^{12}\mathrm{CO}(v) + {}^{13}\mathrm{CO}(w) \xrightarrow{k_1} {}^{12}\mathrm{C} + {}^{13}\mathrm{CO}_2 \quad , \tag{3.32a}$$

$${}^{12}\mathrm{CO}(v) + {}^{13}\mathrm{CO}(w) \xrightarrow{k_2} {}^{12}\mathrm{CO}_2 + {}^{13}\mathrm{C} \qquad (3.32b)$$

本研究においては、 $E_{i,p}^{v} < E_{j,q}^{w}$ のとき $k_1=0$ 、 $E_{i,p}^{v} > E_{j,q}^{w}$ のとき $k_2=0$ とした。これが現時点において最も 信頼の置ける同位体分岐方法である¹⁷⁾。PVM 反応とその速度定数 k_{PVM} については第4章において議 論を行う。

電子衝突解離反応(3.33–35)の速度定数は、断面積データ⁸¹⁻⁸⁴⁾と(3.5)式と同様の式を用いて算出した。 表面反応の反応速度は、気相拡散の特性時間 $\tau_D = r^2 p/8D_0$ と表面反応の特性時間 $\tau_R = d/c\gamma$ が同程度の場合には、以下の式で表される⁸⁵⁾。

$$R = N / \tau \tag{3.43}$$

$$\tau = \tau_D + \tau_R = (d/2)^2 p/8D_0 + d/c \gamma$$
(3.44)

ここで、d は放電管直径、p は圧力[Torr]、 D_0 は拡散係数(1Torr での値)、 γ は表面反応の総括反応確率、 c は分子熱速度である。ここで、気相拡散の特性時間と表面反応の特性時間の比較を行い、律速段階 を特定する。まず、表面反応(3.38)の気相拡散の特性時間は、Ar 分子内の O 原子の拡散係数が $D_0=209(100/280)^{3/2}$ cm²/s である⁸⁶⁾ので、 $\tau_{D38}=0.35 \times 0.35 \times 6/(8 \times 209 \times (100/280)^{3/2})=2.1 \times 10^{-3}$ s となる。 一方、100K での O 原子の熱速度は 3.6 × 10⁴ cm/s、反応確率 γ_{0-0} は参考文献 85)からおおよそ 2 × 10⁻³ と見積もれるので、表面反応の特性時間は、 $\tau_{R38}=2 \times 0.35/(2 \times 10^{-3} \times 3.6 \times 10^{4})=9.7 \times 10^{-3}$ s と求まる。し たがって、 $\tau_D < \tau_R$ であるので表面反応が律速段階であり、表面反応(3.38)の反応速度は次式のように 簡略化できる。

$$R_{38} = N_{\rm O} / \tau_{\underline{\sim}} \gamma_{\rm O-O} \left(\bar{u}_{\rm O} / d \right) N_{\rm O} \tag{3.45}$$

同様に(3.37)は、(CO 分子ではなく)O 原子の拡散または反応によって支配される⁸⁷⁾ので、 $\tau_{D37} = \tau_{D38}$ となる。表面反応の特性時間は、反応確率 γ_{0-CO} を参考文献 87)から 4×10⁻⁷と見積もれば、 $\tau_{R37} = 2 \times 0.35/(4 \times 10^{-7} \times 3.6 \times 10^{4})=4.9 \times 10^{1}$ sと求まる。 $\tau_{D} < \tau_{R}$ であるので、表面反応(3.37)の反応速度も次式のように簡略化できる。

$$R_{37} = N_{\rm O} / \tau_{\simeq} \gamma_{\rm O-CO} \left(\bar{u}_{\rm O} / d \right) N_{\rm O} \tag{3.46}$$

反応式(3.36)の速度データは得られなかったので、次のように決定した。まず、放電後の放電管内壁 は、炭素を含むフィルム状のポリマーによって覆われていたので、放電の間、放電管内壁は炭素がリ ッチであると考えられる。このことから、反応式(3.36)の律速段階は、O 原子の管壁への拡散、また は管壁へ拡散した O 原子と管壁に吸着している C 原子との間の反応であると仮定できる。したがっ て、気相拡散の特性時間は $\tau_{D36} = \tau_{D38}$ となる。管壁での O 原子と C 原子の反応確率 γ_{0-C} はパラメータ として計算を行った。したがって、表面反応の特性時間は、反応確率 γ_{0-C} をパラメータとして、 $\tau_{R36}=2$ × $0.35/(\gamma_{D-C} \times 3.6 \times 10^4)=1.9 \times 10^{-5}/\gamma_{D-C}$ のように表される。逆に $\tau_D=\tau_R$ と置いたときの γ_{D-C} の値を求めると、 $\gamma_{D-C}^*=9.4 \times 10^{-3}$ となるので、 γ_{D-C} が 9.4×10^{-3} よりも十分大きい時は、拡散律速となる。表面反応(3.36)の反応速度は、 γ_{D-C} はパラメータとして次式のように表される。

$$R_{36} = N_{\rm O} / \tau \simeq \gamma_{\rm O-C} (\bar{u}_{\rm O} / d) N_{\rm O} \le \gamma_{\rm O-C}^* (\bar{u}_{\rm O} / d) N_{\rm O}$$
$$\gamma_{\rm O-C} \le \gamma_{\rm O-C}^* = 9.4 \times 10^{-3}$$
(3.47)

表面反応(3.39)の気相拡散の特性時間は、CO 分子内の C 原子の拡散係数が $D = 3.1 \times 10^4 \times (100/400)^{3/2}$ cm²Pa/s ⁷⁸⁾であるので、 $\tau_{D39} = 0.35 \times 0.35 \times (6/760 \times 101325)/(8 \times 3.1 \times 10^4 \times (100/400)^{3/2}) = 3.1 \times 10^{-3}$ s となる。表面反応 (3.40)の気相拡散の特性時間は、CO 分子内の CO₂ 分子の拡散係数が $D = 0.152 \times (100/296.1)^{3/2}$ cm²/s (1 atm) ⁸⁸⁾であるので、 τ_{D40}

| Tab | Table 3.1 Characteristic time | | | | | | | | | | |
|--------|-------------------------------|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | $	au_{D}(\mathbf{s})$ | $	au_{R}(s)$ | | | | | | | | | |
| (3.36) | 2.1×10^{-3} | $1.9 \times 10^{-5} / \gamma_{O-C}$ | | | | | | | | | |
| (3.37) | 2.1×10^{-3} | 4.9 × 10 | | | | | | | | | |
| (3.38) | 2.1×10^{-3} | 9.7×10^{-3} | | | | | | | | | |
| (3.39) | 3.1×10^{-3} | $1.7 \times 10^{-5} / \gamma_{\rm C}$ | | | | | | | | | |
| (3.40) | 4.1×10^{-3} | $3.2 \times 10^{-5} / \gamma_{\rm CO2}$ | | | | | | | | | |

=0.35×0.35×6/760/(8×0.152(100/296.1)^{3/2}) = 4.1×10⁻³s となる。反応式(3.39, 40)の反応速度データも得られなかったが、反応確率 χ 、 χ_{02} をパラメータとすれば、 $\tau_{R39} = d / (\chi \times \bar{u}_C) = 1.7 \times 10^{-5} / \chi$ および $\tau_{R40} = d / (\chi_{C02} \times \bar{u}_{C02}) = 3.2 \times 10^{-5} / \chi_{C02}$ と表される。ここで、 $\bar{u}_C = 4.2 \times 10^4$ cm/s と $\bar{u}_{C02} = 2.2 \times 10^4$ cm/s はそれぞれ C と CO₂の熱速度である。逆に $\tau_D = \tau_R$ と置いたときの γ の値を求めると χ ^{*} = 5.3×10⁻³、 χ_{C02} ^{*} = 7.9×10⁻³ となるので、 γ がこの値よりも十分に大きい時は、拡散律速となる。結局、表面反応(3.39, 40)の反応 速度は、反応確率 χ 、 χ_{C02} をパラメータとして次式のように表される⁶⁰。

$$R_{39} = N_{\rm C} / \tau \simeq \gamma_{\rm C} \left(\bar{u}_{\rm C} / d \right) N_{\rm C} \le \gamma_{\rm C}^* \left(\bar{u}_{\rm C} / d \right) N_{\rm C}$$
$$\gamma_{\rm C} \le \gamma_{\rm C}^* = 5.3 \times 10^{-3}$$
(3.48)

$$R_{40} = N_{\text{CO2}} / \tau \underline{\sim} \gamma_{\text{CO2}} (\bar{u}_{\text{CO2}} / d) N_{\text{CO2}} \leq \gamma_{\text{CO2}}^* (\bar{u}_{\text{CO2}} / d) N_{\text{CO2}}$$
$$\gamma_{\text{CO2}} \leq \gamma_{\text{CO2}}^* = 7.9 \times 10^{-3}$$
(3.49)

CO2損失の反応確率 γCO2 に関してはほとんどの計算において以下の値を用いた。

$$\gamma_{\rm CO2} = 1 \times 10^{-3}, \, p_{\rm CO2} > p_{\rm CO2}^{*}; \, \gamma_{\rm CO2} = 0, \, p_{\rm CO2} \le p_{\rm CO2}^{*}, \tag{3.50}$$

ここで p_{CO2} は CO₂の分圧、 $p_{CO2}^* = 1.8 \times 10^{-2}$ Pa は 100K における CO₂の蒸気圧である ⁸⁹⁾。特性時間を Table 3.1 に示す。

Table 3.2 に反応式(3.32-40)の反応速度定数、および計算において実際に得られた化学種の数密度から計算した各素反応過程の反応速度を示す。また、計算で考慮した気相の化学種 CO, CO₂, C, O₂, O が引き起こす気相反応の反応速度定数、およびその逆反応の速度定数を Table 3.3 にまとめた。Table 3.3 に示した速度定数はそのほとんどが 300K における値であり、100K での濃度と併用することに問題はあるが、これらの表から、気相反応およびその逆反応の速度は小さく、無視できることが確認できる(しかし、C 原子による O₂および CO₂の解離反応速度は比較的大きく^{79,90}、無視できない可能性がある。特に(3.56)の速度定数に関しては 3E-9 cm³/s⁷⁷)という非常に大きい値の報告例もあり、更なる検討が必要である)。

| | React | ions | k_f (cm ³ /s) | $R_f(\mathrm{cm}^{-3}\mathrm{s}^{-1})$ | $T_{g}\left(\mathbf{K}\right)$ |
|--------|---|------------------|----------------------------|--|--------------------------------|
| (3.32) | $\operatorname{CO}(v) + \operatorname{CO}(v^*)$ | $CO_2 + C$ | 1.37E-16 | 1.58E+15 | 100 |
| (3.33) | CO + e | C + O + e | 1.12E-11 | 1.23E+16 | <i>E/N</i> =80Td |
| (3.34) | $CO_2 + e$ | CO+ O+ e | 1.86E-10 | 4.82E+13 | <i>E/N</i> =80Td |
| (3.35) | $O_2 + e$ | O + O + e | 5.52E-11 | 8.76E+11 | <i>E/N</i> =80Td |
| (3.36) | C + O + Wall | $\rm CO + Wall$ | 5.20E+04 | 1.23E+16 | 100 |
| (3.37) | $\rm CO + O + Wall$ | $CO_2 + Wall$ | 2.08E-02 | 4.93E+09 | 100 |
| (3.38) | O + O + Wall | $O_2 + Wall$ | 1.03E+02 | 2.46E+13 | 100 |
| (3.39) | C + Wall | C(s) + Wall | 6.00E+04 | 1.45E+16 | 100 |
| (3.40) | $\rm CO_2 + Wall$ | $CO_2(s) + Wall$ | 3.13E+04 | 2.13E+18 | 100 |

Table 3.2 Reaction rate of elementary processes used in the calculation model

Bold type : Unit: 1/s

Table 3.3 Reaction rate of gas phase reactions among CO, CO₂, C, O₂, O

| | React | ions | k_f (cm ³ /s) | $k_r (\mathrm{cm}^3/\mathrm{s})$ | R_f (cm ⁻³ s ⁻¹) | $R_r(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$ | $T_{g}\left(\mathbf{K}\right)$ | Reference |
|--------|------------|------------|----------------------------|----------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|-----------|
| (3.51) | CO + O + M | $CO_2 + M$ | 1.2E-36 | 2.0E-102 | 4.74E+10 | 7.88E-71 | 300 | 91) |
| (3.52) | O + O + M | $O_2 + M$ | 1.1E-33 | 6.0E-95 | 3.58E+07 | 1.45E-64 | 300 | 91) |
| (3.53) | C + O + M | CO + M | 4.8E-33 | 1.6E-212 | 1.59E+08 | 2.67E-177 | 300 | 92) |
| (3.54) | $CO + O_2$ | $CO_2 + O$ | 6.2E-23 | 1.6E-22 | 7.44E+07 | 2.58E+03 | 1000 | 93) |
| (3.55) | $O_2 + C$ | CO + O | 3.3E-11 | 1.2E-111 | 3.31E+13 | 8.19E-83 | 300 | 79) |
| (3.56) | $CO_2 + C$ | CO + CO | <1.0E-14 | <1.0E-110 | <1.64E+11 | <8.30E-76 | 300 | 79) |

Italic type : Calculated from forward rate constant and equilibrium constant **Bold type** : Unit: cm⁶/s

Table 3.4 Calculated number density of chemical species

| | Ar | CO | $CO(v^*)$ | CO_2 | С | O ₂ | 0 | CO ₂ (s) | C(s) | М | e |
|--------------------------------------|---------|---------|-----------|---------|---------|-----------------------|---------|---------------------|---------|---------|---------|
| Mole fraction | 5.0E-01 | 5.0E-01 | 6.9E-05 | 1.2E-04 | 4.2E-07 | 7.2E-06 | 4.1E-07 | 1.2E-03 | 1.3E-03 | 1.0E+00 | 6.6E-09 |
| Number density(cm ⁻³) | 2.9E+17 | 2.9E+17 | 4.0E+13 | 6.8E+13 | 2.4E+11 | 4.2E+12 | 2.4E+11 | 6.7E+14 | 7.4E+14 | 5.8E+17 | 3.8E+09 |

These values correspond to calculated results plotted on Fig. 4.22(a) at t = 0.35s and E/N=80Td $v^* \ge 27$

3.2.3 反応生成物の速度式

反応式(3.32-40)の反応速度から、最終的にそれぞれの化学種の反応速度は以下のように記述できる。

$$(Chem.)_{i,p}^{v} = -\sum_{j=1}^{2} \sum_{q=1}^{2} \sum_{w} k_{PVM} N_{i,p}^{v} N_{j,q}^{w} - k_{33} N_{e} N_{i,p}^{v} - \delta_{C(i)O(p)} f_{i,p}^{v} R_{37} + \sum_{q=1}^{2} \zeta_{p,q} \eta_{i} k_{34} N_{e} N_{O(p)C(i)O(q)} + \delta_{C(i)(s)} \eta_{i,p}^{v} k_{36} N_{O(p)}, \qquad (3.57)$$

$$\frac{d}{dt}N_{O(p)} = \sum_{i=1}^{2} k_{33}N_e N_{C(i)O(p)} + \sum_{i=1}^{2} \sum_{q=1}^{2} \zeta_{p,q} k_{34}N_e N_{O(p)C(i)O(q)} + \sum_{q=1}^{2} 2\zeta_{p,q} k_{35}N_e N_{O(p)O(q)} - k_{36}N_{O(p)} - k_{37}N_{O(p)} - 2k_{38}N_{O(p)},$$
(3.58)

$$\frac{d}{dt}N_{\mathcal{O}(p)\mathcal{O}(q)} = -k_{35}N_e N_{\mathcal{O}(p)\mathcal{O}(q)} + k_{38}N_{\mathcal{O}(p)}N_{\mathcal{O}(q)}/N_{\mathcal{O}},$$
(3.59)

$$\frac{d}{dt}N_{C(i)} = \sum_{p=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}\sum_{q=1}^{2}\sum_{w}k_{PVM}N_{i,p}^{v}N_{j,q}^{w} + \sum_{p=1}^{2}k_{33}N_{e}N_{C(i)O(p)} - k_{39}N_{C(i)},$$
(3.60)

$$\frac{d}{dt}N_{O(p)C(i)O(q)} = \sum_{j=1}^{2} \sum_{w} k_{PVM} N_{i,p}^{v} N_{j,q}^{w} - k_{34} N_{e} N_{O(p)C(i)O(q)} - k_{40} N_{O(p)C(i)O(q)},$$
(3.61)

$$\frac{d}{dt}N_{C(i)(s)} = -\delta_{C(i)(s)}k_{36}N_O + k_{39}N_{C(i)},$$
(3.62)

$$\frac{d}{dt}N_{\mathcal{O}(p)\mathcal{C}(i)\mathcal{O}(q)(s)} = \delta_{\mathcal{C}(i)\mathcal{O}(q)}k_{37}N_{\mathcal{O}(p)} + \delta_{\mathcal{C}(i)\mathcal{O}(p)}k_{37}N_{\mathcal{O}(q)} + k_{40}N_{\mathcal{O}(p)\mathcal{C}(i)\mathcal{O}(q)},$$
(3.63)

$$f_{i,p}^{\nu} = N_{i,p}^{\nu} / N_{C(i)O(p)}$$
(3.64)

$$\delta_{C(i)O(p)} = N_{C(i)O(p)} / N_{CO}$$
 (3.65)

$$\delta_{C(i)(s)} = N_{C(i)(s)} / N_{C(s)}$$
(3.66)

$$\eta_{i,p}^{\nu} = 1, \nu = 0; \quad \eta_{i,p}^{\nu} = 0, \nu \neq 0$$
(3.67)

$$\zeta_{p,q} = 1, p = q; \quad \zeta_{p,q} = 1/2, p \neq q$$
(3.68)

ここで、 $N_{C(i)}$, $N_{O(p)C(i)O(q)}$, $N_{C(i)(s)}$, $N_{O(p)C(i)O(q)(s)}$, $N_{O(p)O(q)}$, $N_{C(i)O(q)}$ はそれぞれ C(i), O(q)C(i)O(p), C(i)(s), O(q)C(i)O(p), C(i)O(p)の数密度[cm⁻³]であり、 $f_{i,p}^{\nu}$ は C(i)O(p)分子の振動分布関数(VDF: vibrational distribution function)である。(3.57) ~ (3.63)式と(3.1)式を連立することで、反応生成物への同 位体濃縮現象を計算することができる。

3.3 電子エネルギー分布の解析モデル

1

本節では、電子エネルギー分布関数(EEDF: electron energy distribution function)の解析に用いた電子 エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式の解析方法について述べる。空間的に一様分布する電子速 度分布関数の時間的変化は、次に示す Boltzmann 方程式によって表される。

$$\frac{\partial F}{\partial t} = (e_0 / m) \boldsymbol{E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} F + C^{el} + \sum_k C_k^{in}, \quad dn_e(t) = F(\boldsymbol{v}, t) d\boldsymbol{v},$$
(3.69)

左辺は分布関数の時間変化を表し、右辺第一項は外力による加・減速の結果の分布関数の変化、第二

頃は弾性衝突による分布関数の変化、第三項は非弾性衝突による分布関数の変化を表している。一様 な電界 E が印加された気体の中では、電子の速度分布は等方的な分布から外れ、一般的に Maxwell 分布とは異なった分布形状をもつ。更に、電子と気体分子の質量の間には m M の関係があるので、 電界からのエネルギー利得と、気体分子との衝突によるエネルギー損失が釣り合った、流動平衡状態 での電子の集合平均終端速度(ドリフト速度) v_d と、ランダム速度 \bar{u} の大きさの間には $v_d < \bar{u}$ が成り立 つ。換言すれば、電子の速度分布は球形から少しゆがんだ形状となり、-E 方向を向いた小さな指向 性成分(directional part)(または非等方成分(anisotropic part))と、等方的に分布する大きな等方性成分 (isotropic part)の重ね合わせから成り立つ。したがって、このような条件下での速度分布関数は、その 展開項のうち等方性成分と第2項指向性成分のみを考慮する2項近似(two-term approximation)(また はローレンツ近似(Lorentz approximation))によってよい近似がなされる。

$$F(\boldsymbol{\nu},t) = \tilde{f}_0(\boldsymbol{\nu},t) + \frac{v_z}{v} \tilde{f}_1(\boldsymbol{\nu},t), \quad v = \left| \boldsymbol{\nu} \right| \quad , \tag{3.70}$$

(3.70)式を Boltzmann 方程式(3.69)に代入し、低温プラズマ中の電子エネルギー分布解析に特有な簡略 化(m_e/M 1や T_g/T_e 1などを用いた簡略化。ここで m_e 、Mはそれぞれ電子、気体分子の質量を表し、 T_e 、 T_g はそれぞれ電子、気体分子の温度を表す)を用いることで、(3.69)式は次に示す 2 つの微分方程 式に帰着する。

$$\frac{\partial}{\partial t}f_{0} = \frac{1}{3} \left(\frac{2e_{0}}{m}\right)^{1/2} \frac{E(t)}{\varepsilon^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\varepsilon f_{0}\right) + \frac{1}{\varepsilon^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\varepsilon^{3/2} \frac{2m}{M} v^{el}(\varepsilon) f_{1}\right) + \sum_{k} \left[\left(\varepsilon + \varepsilon_{k}^{in}\right) / \varepsilon \right) v_{k}^{in} \left(\varepsilon + \varepsilon_{k}^{in}\right) f_{0} \left(\varepsilon + \varepsilon_{k}^{in}\right) - v_{k}^{in}(\varepsilon) f_{0}(\varepsilon) \right] , \qquad (3.71a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f_1 = \left(\frac{2e_0}{m}\right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} E(t) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} f_0 - \left(v^{el}(\varepsilon) + \sum_k v_k^{in}(\varepsilon)\right) f_1(\varepsilon),$$
(3.71b)

ここで、*f*₀(*e*, *t*)、*f*₁(*e*, *t*)はそれぞれ電子エネルギー分布関数の等方性成分、指向性成分である。

$$f_0(\varepsilon, t) = 2\pi \left(2e_0/m\right)^{3/2} \tilde{f}_0(v, t) / n_e, \qquad (3.72a)$$

$$f_1(\varepsilon, t) = 2\pi (2e_0/m)^{3/2} \tilde{f}_1(v, t)/n_e, \qquad (3.72b)$$

式(3.69)から(3.71)への式展開については、参考文献 94)において非常に詳細な説明がなされているので、そちらを参照されたい。

等方性成分から平均エネルギーが、指向性成分から電子密度が以下のように求まる。

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} f_0 d\varepsilon, \qquad (3.73)$$

$$j_e = (n_e/3)(2e_0/m_0)^{1/2} \int_0^\infty \mathcal{E} f_1 d\mathcal{E},$$
(3.74)

ここで j_e は電流密度 $j_e=I/S$ 、S は放電管断面積である。数値計算を行う際に用いた境界条件を以下に示 $f^{95,96}$ 。

$$\lim_{\epsilon \to 0} \frac{df_n(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 0, \qquad n = 0, 1,$$
(3.75)

$$\lim_{n \to \infty} f_n(\varepsilon) = 0, \qquad n = 0, 1, \tag{3.76}$$

また規格化条件は以下に示すとおりである。

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f_0 d\varepsilon = 1, \tag{3.77}$$

以上の条件のもと、連立方程式(3.71a)、(3.71b)の時間発展解法を行えば、EEDF、平均電子エネルギー、 電子密度の定常解が求まる。しかし、連立方程式(3.71a)、(3.71b)から安定解を得るのは非常に困難で あるため、定常解を得ることのみを目的とした実際の計算においては、指向性成分は瞬時に定常状態 に達する、即ち(3.72b)式の左辺は常に0と仮定し解析を行った^{97,98)}。初期条件として平均エネルギー 1eVのMaxwell分布を用い、陽解法を用いて定常解を求めた。電子エネルギー軸方向に対する差分で は、第一格子点の格子幅を0.002eVとする等比数列を用いて、0-20eVの領域を200個の格子点に分 割し計算を行った。計算に用いた CO、Ar に対する電子衝突断面積データは、Phelps らによって参考 文献 99)にまとめられているものを用いた。

また電子密度に関しては、電子の生成と消滅は釣り合い定常に達していて電子密度の正味の変化は 0 であると仮定した。更に、Boltzmann 方程式の中では多くの電子励起断面積が考慮されているため、 その励起反応速度も求まるが、計算を簡略化させるために振動励起分布計算の速度論モデルにおいて はそれらの電子励起状態および励起反応速度は考慮しなかった。このほか、振動励起分布計算の速度 論モデルでは、電子衝突による CO 分子の振動エネルギーの脱励起反応が考慮されているが、電子エ ネルギー分布に関する Boltzmann 方程式解法においては、超弾性衝突(superelastic collision)による CO 分子振動励起エネルギーの電子並進エネルギーへの移動反応は考慮しなかった。このように、CO 分 子の振動速度論モデルでは、反応生成物および振動励起 CO 分子中の同位体組成を求めることを主な 目的として計算を行い、電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式の解法では、平均電子エネル ギー、電子エネルギー分布、電子密度を求めることを主な目的として計算を行ったため、2 つの方程 式の中で扱った原子分子過程は、完全には一致していない。

3.4 まとめ

本研究で用いた数値解析モデルの解説を行った。まず、振動励起分子および生成物中の炭素同位体 組成を計算するために用いた速度論モデルの解説を行った。本研究の速度論モデルが既存の研究の速 度論モデルと異なる点は、電子衝突による振動励起反応、振動励起エネルギーの電子励起エネルギー への遷移反応、電子衝突直接解離反応・放電管壁での表面反応により引き起こされる同位体スクラン ブル反応が考慮された炭素同位体組成計算モデルであること、および同位体種が¹²C、¹³C、¹⁶O だけ でなく¹⁴C、¹⁸O も考慮できる点であることを述べた。また電子エネルギー分布を計算するために用い た Boltzmann 方程式解法モデルについて解説を行った。電子エネルギー分布関数、平均電子エネルギ ー、電子密度を求めるために行った電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式の解法では、一般 的な 2 項近似解法を用いたことを述べ、その概要を説明した。

第4章 同位体組成の解析結果

4.1 振動励起分子の炭素同位体組成

4.1.1 振動温度をパラメータとした解析結果

まずはじめに、速度論モデルの V–V, V–T, SRD, V–E 項の有効性を検証するために、VDF の実験結 果と計算結果を比較する。そのためにこの節では、e–V、Chem.項を含まない計算モデルを用いる。e–V 項の代わりに ¹²C¹⁶O 分子の振動温度を一定に保つことで外部励起が表現されている(¹³C¹⁶O の振動温 度は束縛しない)。C(*i*)O(*p*)分子の振動温度 $T_{v,ip}$ の定義は、第2章で既に述べたように、振動準位が *v*=0 と1 である C(*i*)O(*p*)分子の数密度の比から以下のように定義する。

$$T_{\nu,i,p} = \frac{E_i^1 - E_i^0}{k \ln(N_i^0/N_i^1)}, i=1, 2, p=1, 2,$$
(4.1)

まず、この V–V、V–T、SRD、V–E 項のみを含み、振動温度固定により外部励起が表現された計算 モデルを用いて、VDFの実験値再現を試みた。第2章でも述べたように、本研究では VDFの測定は 行わなかったので、VDFの実験値は参考文献 44,55,57)から引用した。それらの結果を Fig. 4.1 に示す。 これらの計算において、並進温度、ガス組成は文献内に記載されていた実際の実験値を用い、振動温 度に関しては文献内に明確な値が示されていなかったので、VDFの計算値が最もよく VDFの実験値 を再現するような値を勝手に選び採用した。第3章で述べたように、高い振動準位の領域(ν >25)にお いては V–E 項を含まない計算モデルでは計算結果を再現できないことが Porshnev らによって指摘さ れている⁵⁵⁾。本研究の計算モデルによる VDF 計算結果においても、V–E 項を含めない場合には、高 い振動準位において VDF の計算値が実験値を大きく上回ってしまった。そこで、V–E 項をモデルに 追加することを試みた。しかしながら V–E 反応に対する速度定数の報告例は少なく、特に 100K の値 に対する報告例は得られなかったので、本研究では V–E 項の速度定数を以下に述べる方法によって 推算した。まず速度定数を衝突数 $Z(T_g)$ [cm³/s]と反応確率の積に分離し、反応確率 P_{V-E} [-]は並進エネ ルギーから独立であると仮定した。これは V–E 反応は振動エネルギーにより引き起こされる反応で あり、並進エネルギーには依存しないと考えられるので妥当であろう。

$$k_{\rm V-E} = Z(T_g) \times P_{\rm V-E}\Theta, \tag{4.2}$$

$$\Theta = 1, E_{i,p}^{\nu} + E_{j,q}^{w} \ge E_{V-E}; \ \Theta = 0, E_{i,p}^{\nu} + E_{j,q}^{w} \le E_{V-E},$$
(4.3)

そして文献に示されている 370K、430K、730K の VDF の実験値と本研究の計算結果をフィッティン グすることにより反応確率 P_{V-E} を決定した。その結果 Fig. 4.1(a-c)に示すように、 $P_{V-E} = 1.0 \times 10^{-4}$ が 最適な値であるという結果が得られた。Porshnev らの実験において、彼らは 400–800K の温度範囲に 対して速度定数 0.9×10^{-13} cm³/s を得ている ⁵⁵⁾。これは反応確率に換算した場合 $1.9-2.6 \times 10^{-4}$ に相当 するので、本研究で推算した反応確率 $P_{V-E} = 1.0 \times 10^{-4}$ は妥当であると言える。

次に、本研究の計算モデルによって ${}^{13}C^{16}O$ 分子の選択的振動励起が再現できているかを検証するために、 ${}^{12}C^{16}O$ の VDF と ${}^{13}C^{16}O$ の VDF が共に得られている実験結果と本研究の計算結果との比較を行った。 ${}^{13}C^{16}O$ の VDF に対する詳細な実験結果は、Farrenq らによって CO/He/N₂/O₂ 混合ガスグロー放


(a) Comparison with Porshnev's experimental result $^{\rm 55)}$



(b) Comparison with Porshnev's experimental result⁵⁵⁾



(c) Comparison with Rich's experimental result⁵⁷⁾

Fig. 4.1 Comparison between experimental VDFs () in literature and calculated ones with V–E term () and without V–E term ().

電中で得られた分光測定結果だけである⁴⁴⁾。そこで、彼らの実験結果との比較を行った。その結果を Fig. 4.2 に示す。VDFの実験結果と計算結果は、¹²C¹⁶O、¹³C¹⁶O分子共によく一致していた。更に、 同位体選択性を定量的に評価するために、次式で定義される分離係数を用いて実験値と計算値との比 較を行った。

$${}^{13}\beta(v) = \frac{{}^{13}\text{CO}(v)/{}^{12}\text{CO}(v)}{\sum\limits_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}}{}^{13}\text{CO}(v)/\sum\limits_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}}{}^{12}\text{CO}(v)},$$
(4.4)

その結果を Fig. 4.2(b)に示すが、この図からも計算モデルが、実験データの同位体選択性をよく再現できていることが確認できる。

様々な振動・並進温度に対する VDF の計算結果と、その VDF をもとに(4.4)式を用いて計算した分 離係数の値を Figs. 4.3-5 に示す。Fig. 4.3(b)、Fig. 4.4(b)、および Fig. 4.5 から振動温度が低いほど分離 係数が大きくなるという傾向が読みとれるが、低い振動温度に対しては振動励起が弱く収率が低下し てしまうことが Fig. 4.3(a)、Fig. 4.4(a)から予想される。振動温度と並進温度をパラメータとした分離 係数の解析は、既に Akulintsev らによって行われているので⁴²⁾、これ以上の議論はそちらを参照され たい (1.2.2 項で述べたように、Akulintsev らの計算では V–V、V–T、Chem.項のみが考慮された(3.1) 式と同様の速度式を用いて、反応生成物中の炭素同位体組成が、¹³C¹⁶O の振動温度と CO の並進温度 をパラメータとして計算されている。彼らの Chem.項では PVM 反応のみが考慮されていて、PVM 反 応生成物を最終生成物として考察が行われている。即ち、(3.33-40)に示した同位体スクランブル反応 等は考慮されていない)。また、Figs. 4.5(a, b)においては第2章で説明した Gordiets らの解析モデルに より計算した分離係数と、本研究の数値計算モデルによって計算された VDF をもとに、次式を用い て計算された分離係数の比較がなされている。

$${}^{13}\beta(\text{VDF}) = \frac{\sum_{\nu=\nu^*}^{\nu_{\text{max}} \ 13} \text{CO}(\nu) / \sum_{\nu=\nu^*}^{\nu_{\text{max}} \ 12} \text{CO}(\nu)}{\sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}} \ 13} \text{CO}(\nu) / \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}} \ 12} \text{CO}(\nu)} ,$$
(4.5)

ここで v*=27 は振動エネルギーが PVM 反応(3.32)の活性化エネルギーE^v と一致する振動準位を表し ている。すなわち、E^{2,27}_6eV である。高い並進温度領域において両者は比較的よく一致しているが、 低い並進温度領域においては解析解が数値解の値を上回っている。この不一致の原因としては、解析 モデルにおいては振動エネルギー交換反応の速度定数の中で近距離相互作用力のみが考慮されてい て遠距離相互作用力が無視されていること⁴²、および(4.5)式の分離係数の定義においては準位ごとの 濃度が考慮されているが、解析解の分離係数の定義(2.13,15)では準位ごとの濃度が考慮されていない ことが挙げられる。

以上 Figs. 4.1-5 に示した振動エネルギーをパラメータとする計算は、外部励起項の取扱いの必要が 無く、非常に簡便である。しかし、レーザー生成プラズマや超音速ノズルによる断熱膨張実験におい ては、振動温度は制御しやすい有益な実験パラメータである(Rich や Porshnev らのレーザー生成プラ ズマでは CO レーザーを用いて CO(0)を CO(1)へと励起させているので、そのレーザー強度を調節す ることで振動温度を制御することができる。また断熱膨張実験においてはノズルから噴出させる直前 の気体の平衡温度(並進温度)によって断熱膨張後の振動温度制御が可能である)が、放電プラズマ実験 においては、放電圧力、放電電圧、放電電流等の実験パラメータによって振動温度を制御することは



Fig. 4.2 Comparison between Farrenq's experimental results¹³⁾ and our calculated ones function with V–E term () and without V–E term () (In our calculation, N_2 and O_2 are omitted).



Fig. 4.3 Calculated VDFs and enrichment coefficient for CO molecules of each vibrational level($T_{v,1,1}$ =2000K).



Fig. 4.4 Calculated VDFs and enrichment coefficient for CO molecules of each vibrational level ($T_{v,1,1}$ =4000K).



Fig. 4.5 Calculated enrichment coefficient by analytical solution, eq. (2.13), (-----) and our numerical model (); (a) as a function of translational temperature and (b) as a function of vibrational temperature.



Fig. 4.6 Calculated VDFs and enrichment coefficient for CO molecules in each vibrational level.

困難であり、振動温度は有益なパラメータとは言い難い。したがって、放電プラズマ中の現象を解析 するためには、外部励起項として e-V 項を追加し、外部励起項の特徴を表す電子密度、平均電子エネ ルギー、電子エネルギー分布をパラメータとした解析を行うことが必要である。e-V 項を追加した解 析モデルによる結果は、4.1.2 項で示す。

振動エネルギーをパラメータとした計算結果の最後として、本研究において Ar を希釈ガスとして 選択した理由を説明するための計算結果を Fig. 4.6 に示す。Farreng らの実験において He で希釈され た CO グロー放電により、振動励起分子に対する高い分離係数が得られているにもかかわらず、本研 究で Ar を希釈ガスに用いた理由は、He を CO プラズマ中に加えると、その強い V-T 作用により高い 振動準位の CO 分子が消滅してしまうことが知られているためである^{17,100}。本研究では、振動励起分 子に対する高い分離係数を得ることではなく、最終生成物に対する高い分離係数を得ることを目的に 研究を行ったので、PVM 反応を起すために必要な高い振動準位を緩和してしまう He は、希釈ガスと して望ましくない。それゆえに、本研究ではArを希釈ガスとして用いた。このArとHeのV-T作用 の差を計算によって確認することを試みたが、換算電界を CO/He、CO/Ar 系で等しく設定して行った 解析においては、その断面積データの差から電子エネルギーに差を生じてしまい、V-T 作用の差によ る影響だけを調べることができなかった。また、平均電子エネルギーを CO/He、CO/Ar 系で等しく設 定して行った解析においては、その V-T 作用の差から振動温度に差を生じてしまい、V-T 作用の差 が浮き彫りとはならない。しかし、Fig. 4.6 からわかるように、振動エネルギーを CO/He、CO/Ar 系 で等しくおいて行った計算結果においては、V-T 作用の差が VDF に及ぼす影響を評価することが可 能であり、本研究において Ar を希釈ガスとして選択したことの妥当性が上手く説明できる(本研究 では He を希釈ガスとして用いた予備実験を行ってみたが、その場合の分離係数は Ar を希釈ガスとし て用いた時とほぼ同じであった。このことから V-T 作用のみから希釈ガスを選択することには疑問 が残った。適切な希釈ガスの選択は今後の課題の一つである)。

4.1.2 平均電子エネルギーをパラメータとした解析結果

次に e-V 項を計算モデルに組み込み、その有効性および平均電子エネルギーと電子エネルギー分布 関数(EEDF)が振動分布関数(VDF)と分離係数に及ぼす影響についての検証を行った。電子密度は、放 電電流実験値・ドリフト速度から推算した値を、電子エネルギー分布としてはマクスウェル分布とド リベスティン分布を用いた。プラズマ中での電子衝突反応の反応速度を計算する際、マクスウェル分 布が広く用いられている。しかし、グロー放電プラズマ中では EEDF は、マクスウェル分布からはか け離れていて、よりドリベスティン分布に近いことが古くから認識されている¹⁰¹⁾。それら 2 つの分 布関数を用いて計算された VDF の結果を Fig. 4.7 に示す。図からわかるように 2 つの分布による計算 結果には大きな差異は見受けられない。Fig. 4.7 から振動励起分子割合に対する計算パラメータの影 響に関する様々な知見が得られる。まず、Fig. 4.7(a)から、平均電子エネルギーが 1.5eV 程度で振動励 起分子割合は極大となることがわかる。Fig. 4.7(b)からは、ガス並進温度の減少に伴い振動励起分子 割合が単調増加するという知見が得られる。Fig. 4.7(c)からは、電子数密度増加に伴い振動励起分子割 合が著しく増加することがわかる。Figs. 4.7(d, e)の計算結果の解釈には、多少説明が必要である。ま ず、Fig. 4.7(d)において電子数密度を一定に保ったまま全圧を減少させた場合には、振動励起分子割 合が増加しているが、これは、電子数密度を一定に保ったまま全圧を減少させたことにより、電離度



(a) For different mean electron energy, $\varepsilon(eV)$



(b) For different translational temperature, $T_g(K)$



Fig. 4.7 Dependence of calculation parameters on calculated VDFs by Maxwellian electron energy distribution (-----) and Druyvesteyn one ().



Fig. 4.8 Calculated ¹³C enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () for different translational temperature.



Fig. 4.9 Calculated ¹³C enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () for different electron density.



Fig. 4.10 Calculated ¹³C enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () for different gas total pressure.

が増加し、その結果、振動励起分子割合が増加したのだとわかった。結局、振動励起分子割合に対し て重要なパラメータは、電子数密度ではなく、その電離度、より厳密には CO 分子数密度に対する電 子数密度の割合であるという知見が得られた。Fig. 4.7(e)において電離度一定のまま全圧を上昇させて いった場合、6Torr 以上においては分布に有意な変化は現れなくなった。このことからも、電離度の 重要性が説明される。Fig. 4.7(e)において全圧を減少させていった場合に振動励起分子割合が減少する 理由は、全圧減少に伴い衝突頻度が減少し、振動エネルギー交換反応の反応速度が減少し、自発放出 過程の反応速度が無視できなくなったためである (V-T 緩和作用が影響したのではない)。最後に、 Fig. 4.6 においても確認したように、Ar の V-T 緩和作用は非常に弱く、その VDF に対する影響はほと んど無いことが Fig.4.7(f)から確認できる。

Fig. 4.7 において振動励起分布に影響の大きかったガス並進温度、電子数密度、全圧を変化させた 場合の振動励起分子に対する 13 C 分離係数・振動温度の変化を平均電子エネルギーの関数として、そ れぞれ Figs. 4.8-10 に示す。この図において、振動励起分子に対する分離係数は、(4.5)式から計算され ている。分離係数の結果にも、マクスウェル分布とドリベスティン分布を用いてことによる大きな差 は見受けられない。Figs. 4.8-10 に示されているように、分離係数は並進温度が低いほど、また電離度 が低いほどその値は増加している。このように計算における並進温度と電離度の設定は重要である。 以後の計算においては特に断らない限り、並進温度および電流値としては本研究の実験条件の代表的 な値 T_g =100K および *I*=2mA をそれぞれ用いる。また Ar 分率の変化は直接振動分布に影響を及ぼさな いことが確認できたが、電子密度、全圧を一定に保ったまま Ar 分率を変化させた場合には、結果的 に CO 分子数密度に対する電子数密度を変化させたことになるので、Ar 分率の設定も計算においては 重要である。Ar 分率も、以後の計算において得に断らない限り、本研究の実験条件の代表的な値 Ar/(CO+Ar)=0.5 に固定して計算を行う。



(a) Calculated enrichment coefficient as a function of initial isotopic fraction of ${}^{13}C^{16}O$ for different mean electron energy

(b) Calculated enrichment coefficient as a function of mean electron energy for different initial isotopic fraction of ${}^{13}C{}^{16}O$

Fig. 4.11 Influence of difference in initial isotopic mole fraction of ¹³C¹⁶O (Maxwellian distribution is used in these calculations).

平均電子エネルギーをパラメータとした解析結果の最後に、初期同位体分率が分離係数に及ぼす影響を Fig. 4.11 に示す。¹²C¹⁶O/¹³C¹⁶O 系において、¹³C¹⁶O 分率が 10%を超えたあたりから、¹³C 分離係

数は急激に増加し始め、99%の¹³C¹⁶O初期同位体分率に対しては天然存在比 1.1%の場合の分離係数の約4倍となるという計算結果が得られた。濃縮度増加に伴い分離係数が増加するというこの傾向は、 カスケードを用いた高濃縮プロセス構築を想定した場合、同位体分離法として非常に魅力的な特性で ある。

4.1.3 換算電界をパラメータとした解析結果

|次に、換算電界 *E/N*[Td] (ここで、*E* は電界強度[V/cm]、N は分子数密度[1/cm³]を表す。また換算電 界の単位 Td(タウンゼント)は 1[Td]=1E-17[V・cm²]に相当する)をパラメータとして同位体組成の解析 を行うために、3.3 節で述べた電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式の解法を行った。その 計算結果の一例を Fig. 4.12 に示す。 また、 この計算によって得られた EEDF と同じ平均電子エネルギ ーをもつ Maxwell 分布、Druyvesteyn 分布とが Fig. 4.13 において比較されている。この図から Boltzmann 方程式の解法から得られたEEDFは、Arの分率が高い場合にはDruyvesteyn分布に近い分布を持つが、 CO 分率上昇につれその分布は複雑な分布へと変化し、Druyvesteyn 分布とはかけ離れた分布形状を持 つに至る。特に振動励起衝突断面積と共鳴する 1~3eV 近辺においては、非弾性衝突にともなうエネ ルギー損失が極大となるため、分布に極小値が現れ、もはや単純な解析解分布によっては近似できな いことが読みとれる。しかし、Figs. 4.13(d), (e)に示すように、振動励起反応に対して重要な低電子エ ネルギー領域では、Druyvesteyn 分布が Boltzmann 方程式解法から得られた分布に近く、解離反応に対 してより重要となる高電子エネルギー領域においては Maxwell 分布がより近い。したがって、あえて 解析解分布により近似計算を試みるのなら、計算を行う目的に応じて用いる分布を使い分けることで 解析解分布使用にともなう誤差を最小限に抑えることができると考えられる。しかし、振動励起反応 と解離反応が共に重要な役割を演じる本研究においては、CO 分率が上昇した場合 Maxwell 分布、 Druyvesteyn 分布共にもはや近似分布として有効とはいえない。このように電子衝突反応を広い電子 エネルギー範囲にわたって正確にモデル化するためには、換算電界、ガス組成ごとに Boltzmann 方程 式を解き、実際の形状に近い EEDF を求めることが必要である。しかし、このような解析を行うと計 算の負荷が大きくなるので、厳密な定量的評価を目的とした解析を行う場合を除いては、Maxwell、 Druyvesteyn 分布の両方を用いて解析を行っていくことは妥当な解析手法であると言える。

Fig. 4.14 には振動励起分子に対する分離係数の換算電界、Ar 濃度、放電電流値依存性が示されてい る。4.1.2 項の解析においては、平均電子エネルギー、電子密度といった実験において直接監視・制御 できないパラメータを必要とした。しかし、Boltzmann 方程式を解くことにより、Fig. 4.14 では換算 電界、Ar 濃度、放電電流という実験において直接監視・操作可能な3つのパラメータを与えれば、分 離係数を求めることが可能となっている。Fig. 4.14 の結果から、高い分離係数を得るためには、低い 電流値、低い Ar 分率、低い換算電界が必要だという定性的な知見が得られる。この定性的な傾向と 本研究の実験結果の傾向とが Fig. 4.15 によって比較されている。Fig. 4.15 では、実験データと同じ換 算電界、Ar 分率、放電電流値を用いて計算した振動励起分子に対する分離係数が示されている。Fig. 4.15(a)に示すように、電流値減少による分離係数増加が計算により定性的に再現できている。また、 放電電圧増加にともなう分離係数の増加も 2-6Torr の範囲において定性的に再現することに成功して いる(第2章でも述べたように実験において 8Torr, 10Torr で分離係数が減少していたのは、安定した グロー放電が生成できなかったことが原因だと思われる)。しかし、Fig. 4.15(b)に示すように、Ar 分 率増加に従って分離係数は単調増加しており、実験結果の定性的再現はなされていない。これは実験

41



(a) Calculated results of EEDF as a function of electron energy for different Ar mole fraction.



(b) Calculated results of EEDF as a function of electron energy for different reduced electric field *E*/*N*.



(c) Calculated results of mean electron energy as a function of reduced electric field for different Ar mole fraction.



(d) Calculated results of electron density as a function of reduced electric field for different Ar mole fraction.

Fig. 4.12 Calculated results of Boltzmann equation for electron energy distribution function (T_g =100K).





Fig. 4.13 Calculated results of EEDF as a function of electron energy for different Ar mole fraction (E/N=40Td, T_g =100K, I=2mA). Maxwellian distribution (-----) and Druyvestein one (---) whose mean energy is same value as calculated one are also shown.



(a) Calculated results of enrichment coefficient as a function of reduced electric field E/N for different Ar mole fraction.

(b) Calculated results of enrichment coefficient as a function of reduced electric field E/N for different discharge current.

Fig. 4.14 Calculated ¹³C enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy (T_e =100K).





Fig. 4.15 Calculated ¹³C enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules. Input data for these calculations, reduced electric field, discharge current, and Ar mole fraction, are same as experimental data described in table 2.2, 2.3, and 2.5 (T_g =100K).

において Ar 濃度を減少させていった場合、放電が不安定となり安定なグロー放電プラズマを生成す ることができなくなったことが主な原因であると考えられる(その結果放電がパルス状となり、放電 電圧、放電電流の瞬時値はデジタルマルチメータで測定された実効値よりもはるかに大きかったこと が推測される)。しかし、以上述べてきた解析結果はあくまでも振動励起分子に対する同位体組成の 結果であり、実験により得られている最終生成物中の同位体組成に対する更なる考察、特に定量的評 価を行うためには、次節以降で述べる最終生成物の生成過程をモデル化する必要がある。

4.2 PVM 反応生成物の炭素同位体組成

この節においては、PVM 反応(3.32)によって生成する反応生成物の同位体組成およびその反応収率 に関して考察を行う。この目的のために、この節においては PVM 反応だけを含む反応項を計算モデ ルに組み込み計算を行う。残りの反応は、4.3 節において考慮する。ここで、PVM 反応によって生成 する生成物に対する反応収率は、次のように定義する。

$$\theta_{\rm C}({\rm PVM}) = n_{\rm C}({\rm PVM})/n_{\rm CO},$$
(4.6)

$$\theta_{\rm CO2}(\rm PVM) = n_{\rm CO2}(\rm PVM)/n_{\rm CO},$$
 (4.7)

ここで $n_{\rm C}({\rm PVM})$ と $n_{\rm CO2}({\rm PVM})$ はそれぞれ PVM 反応によって生成する C と CO₂の生成量、 $\theta_{\rm C}({\rm PVM})$ と $\theta_{\rm CO2}({\rm PVM})$ はその反応収率、 $n_{\rm CO}$ は CO 分子の初期量である。また、PVM 反応によって生成する生成物に対する同位体分離係数は、次のように定義する。

$${}^{13}\beta_{\rm C}({\rm PVM}) = [n_{13\rm C}({\rm PVM})/n_{12\rm C}({\rm PVM})]/[n_{13\rm CO}/n_{12\rm CO}], \tag{4.8}$$

$$^{13}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) = [n_{13\rm CO2}(\rm PVM)/n_{12\rm CO2}(\rm PVM)]/[n_{13\rm CO}/n_{12\rm CO}],$$
 (4.9)

ここで ¹³ β_{C} (PVM)と ¹³ β_{CO2} (PVM)は、PVM 反応で生成する C と CO₂ に対する ¹³C 分離係数、 n_{12C} (PVM), n_{13C} (PVM), n_{12CO2} (PVM)は PVM 反応で生成する ¹²C, ¹³C, ¹²CO₂, ¹³CO₂ の生成量、 n_{12CO} と n_{13CO} は ¹²CO と ¹³CO の初期量を表す。

PVM 反応の速度定数に対する報告もほとんどなされていないので、PVM 反応の速度定数について も V-E 反応の速度定数と同様の方法により推測した。すなわち、速度定数を衝突数と反応確率に分 離し、実験結果を再現するように反応確率を決定した。

$$k_{\rm PVM} = Z(T_g) \times P_{\rm PVM}\Theta, \tag{4.10}$$

$$\Theta = 1, E_{i,p}^{\nu} + E_{j,q}^{w} \ge E_{\text{PVM}}; \Theta = 0, E_{i,p}^{\nu} + E_{j,q}^{w} \le E_{\text{PVM}},$$
(4.11)

ここで P_{PVM} [-]は PVM 反応(3.32)の反応確率である。最近、Martin らは 400–740K の範囲に対して PVM 反応の速度定数は 10^{-17} cm³/s のオーダーであると報告している 102)。本研究においては P_{PVM} =1.0× 10^{-7} [-]の時、実験値と計算値との間に最もよい一致が得られた。反応確率 P_{PVM} =1.0× 10^{-7} [-]は速度定数に換算した場合 400–740K の温度範囲に対して 3.4–4.5× 10^{-17} [cm³/s]となるので、Martin らの値と比較して本研究の値は妥当であると言える。

Figs. 4.16(a-c)に PVM 反応によって生成した反応生成物に対する分離係数、および反応収率の計算結果を示す。EEDF の違いによる計算結果の差はこの場合もあまり大きくないことがこの図からわか



(a) ¹³C enrichment coefficient for C product

(b) ${}^{13}C$ enrichment coefficient for CO₂ product



Fig. 4.16 Calculated results for PVM products by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () (residence time: 0.1s).



Fig. 4.17 Calculated VDF by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () with different PVM reaction probability.

る。Fig. 4.8(a)と Figs. 4.16(a)、(b)との比較から、分離係数の間に関係式 ¹³ β (VDF) \simeq ¹³ β _C(PVM) > ¹³ β _{CO2}(PVM) \simeq 1 が成立していることが読み取れる。この結果は離散モデルを用いて付録 A で行った 概略の計算結果と一致する。第2章で述べたように本研究の実験においては ¹³ β _C(final) > ¹³ β _{CO2}(final) \simeq 1 という結果が得られており、計算モデルはこの傾向を定性的に再現できていることになる。定量的 な議論は次の 4.3 節において行う。

Akulintsev らの計算結果⁴²⁾との比較

4.2 節で述べたように、本研究の計算モデルによって ¹³ β (VDF) \simeq ¹³ β _C(PVM) > ¹³ β _{CO2}(PVM) \simeq 1 とN う結果が得られた。しかしながら Akulintsev らの計算においては、 ¹³ β _C(PVM) \simeq ¹³ β _{CO2}(PVM)とNう結 果が得られている。ここでその原因を明らかにする。まず Akulintsev らの計算モデルと、本研究の計 算モデルとの相違点の一つは、PVM 反応に対して用いた速度定数が異なる点である。彼らは Rusanov らによって理論的に求められた速度定数を用いているが、その値は極端に大きく反応確率に換算する と約 1 である ¹⁰³。本研究でもそのような極端に大きい反応確率を用いて計算を行ってみたところ、 ¹³ β _{CO2}(PVM) \simeq ¹³ β _{CO2}(PVM)という結果が得られた。では何故大きな反応確率を用いると ¹³ β _C(PVM) \simeq ¹³ β _{CO2}(PVM)という結果が得られるのであろうか。このことを説明するために、PVM 反応を次の 2 つ のタイプに分類して計算を行った。

Type 1

$$C(i)O(p)(v) + C(j)O(q)(w) \xrightarrow{k_a} C(i) + O(q)C(j)O(p),$$

$$E_{i,p} \stackrel{v}{\geq} E_{PVM} \text{ or } E_{i,q} \stackrel{w}{\geq} E_{PVM} \quad , \qquad (3.32.1)$$

Type 2

$$C(i)O(p)(v) + C(j)O(q)(w) \xrightarrow{k_b} C(i) + O(q)C(i)O(p),$$

$$E_{i,p}^{\nu} + E_{j,q}^{w} \ge E_{PVM} \text{ and } E_{i,p}^{\nu} < E_{PVM} \text{ and } E_{j,q}^{w} < E_{PVM} \qquad (3.32.2)$$

Type 1 は強い励起状態下での PVM 反応に対応し、CO 分子の振動緩和現象は PVM 反応の活性化エネ ルギーよりも高い振動エネルギーにおいて起こり始めている。一方、Type 2 は弱い励起状態下での PVM 反応に対応し、この場合には CO 分子はより低い振動準位において振動緩和し始める。そして明 らかに $k_{PVM} = k_a + k_b$ である。**Figs. 4.16(a)、(b)**から読み取れるように、Type 2 だけが計算モデルにお いて考慮された場合、¹³ β_{C} (PVM)と¹³ β_{CO2} (PVM)は漸近している。これは、2 つの CO 分子が共に励起 されている状態で PVM 反応を起す割合が増加するためである。そして、PVM 反応に対して極端に大 きな速度定数を用いた場合には、Type 2 の PVM 反応が Type 1 に対して支配的になることが **Fig. 4.17** から説明される。この図においては、極端に大きい反応確率を用いた場合、VDF の高い振動準位領域 が切り詰められ、振動緩和開始準位が擬似的に低い振動準位領域へと移動させられている。これらの 理由から、極端に大きな速度定数が PVM 反応に対して用いられたことが、Akulintsev らの計算におい て ¹³ β_{C} (PVM) \simeq ¹³ β_{CO2} (PVM)という結果が得られているので、Type 1 がよ り支配的であると考えるのが妥当である。

4.3 最終生成物の炭素同位体組成

4.3.1 平均電子エネルギーをパラメータとした解析結果

最後に、反応項中の全ての化学反応を考慮した計算モデルによって最終生成物中の同位体組成を計算する。計算によって得られる最終生成物 C(s)、CO₂(s)の反応収率は以下のように定義する。

$$\theta_{\mathrm{C}(\mathrm{s})} = n_{\mathrm{C}(\mathrm{s})}/n_{\mathrm{CO}},\tag{4.12}$$

$$\theta_{\text{CO2(s)}} = n_{\text{CO2(s)}}/n_{\text{CO}},\tag{4.13}$$

ここで、*θ*_{C(s)}、*θ*_{CO2(s)}はC(s)、CO₂(s)の反応収率、*n*_{C(s)}, *n*_{CO2(s)}は最終生成物C(s)、 CO₂(s)の生成量であ る。最終生成物に対する同位体分離係数は以下のように定義する。

$${}^{13}\beta_{C(s)} = [n_{13C(s)}/n_{12C(s)}]/[n_{13CO}/n_{12CO}], \qquad (4.14)$$

$${}^{13}\beta_{\rm CO2(s)} = [n_{13\rm CO2(s)}/n_{12\rm CO2(s)}]/[n_{13\rm CO}/n_{12\rm CO}], \tag{4.15}$$

ここで¹³ β_{C(s)}、¹³ β_{CO2(s)}は最終生成物 C(s)、CO₂(s)に対する¹³ C 分離係数、n_{12C(s)}、n_{13C(s)}、n_{13CO2(s)} は¹²C(s)、¹³C(s)、¹²CO₂(s)、¹³CO₂(s)の生成量である。Figs. 4.18(a)-(d)に示す C 原子に対する実験デー タは、C₃O₂ポリマー中の炭素原子のうち、OCCCO分子の中央の炭素原子に対応する炭素原子に対し て算出した値(即ち第2章の¹³ $\beta_{C}(net)$ 、¹³ $\beta_{CO2}(net)$ 、 $\theta_{C}(net)$ 、 $\theta_{CO2}(net)$)を用いている⁵¹。これは第2 章で述べたように、PVM 反応(3.32)または(2.6)式で生成した C 原子は、(2.7)、(2.8)式に示す反応によ り2個のCO分子と結合してからC3O2を経て(2.9)式により最終生成物へ至ると考えられているが、本 実験においては、ポリマー中の C/O モル比は 2/3=0.67 ではなく 0.35+0.05 とより炭素の比率が高くな っていた。すなわち、本実験条件下においては、PVM 反応で生成した C 原子の全てが(2.7-9)式の反 応プロセスを経て(2 個の CO 分子と結合してから)最終生成物であるポリマーへと至るのではない ことが実験結果により示された。そして、(2.7,8)式によってポリマー中へと取り込まれる CO 分子の C 原子に対する比率は実験条件ごとにある程度の幅を持っていた。それゆえに、(2.7,8)式を計算モデ ルに加えることは簡単ではなく、加えたとしても計算モデルの不確定要素を増加させてしまう。しか し、実験結果の net 値と計算結果を比較するのであれば、(2.7,8)式を計算モデルに加える必要が無く なり、計算モデルの不確定要素を減らすことができる。また第 2 章で述べたように、(2.7,8)式により ポリマー中に取り込まれた CO 分子は、その大部分をポリマーの熱分解によって除去できる可能性が あるので、実験結果の net 値を計算モデルにより再現することは、本同位体手法のポテンシャルを調 べる上でも有意義であると言える。これらの理由から、この節においては、実験結果の net 値と計算 結果との比較を行う。実験結果の final 値と計算結果を比較する際には、実験で得られた O/C モル比 の平均値 0.35、もしくは実験条件ごとに得られた O/C モル比の値を用いて、計算結果 ${}^{13}\beta_{C(s)}$ ${}^{13}\beta_{CO2(s)}$ $\theta_{C(s)}$ 、 $\theta_{CO2(s)}$ に修正を加え、それらの値と実験結果の final 値とを比較することにする。

Fig4.18(a)、(b)に示されているように、¹³ $\beta_{C(s)}$ は平均電子エネルギーの増加に従って減少する。この 分離係数の減少は、同位体スクランブル反応および PVM 反応以外からの反応生成物によって最終生 成物中の濃縮度が希釈されていくことが原因である。本研究の計算において¹³ β_{C} (net)と θ_{C} (net)の実験 値を共に再現するためには、 $\chi_{C-0}=1.0$ とする必要があった。この場合、マクスウェル分布では平均電



Fig. 4.18 Comparison between calculated results for stable products C(s) () and $CO_2(s)$ () and experimental ones for stable products C(s) () and $CO_2(s)$ () as a function of residence time.

子エネルギー ε_{M} =2.1eV のとき、またドリベスティン分布では平均電子エネルギー ε_{D} =3.3eV のとき、 計算モデルは実験結果のうち最終生成物 C(s)に対する ¹³C 分離係数の net 値 ¹³ β_{C} (net)、および C(s)と CO₂(s)の反応収率の net 値 θ_{C} (net)、 θ_{CO2} (net)を再現することができる(CO/Ar=50/50、*I*=2mA、*p*=6Torr の実験値)。一方、¹³ $\beta_{CO2(s)}$ は PVM 反応以外の化学反応によってはほぼ影響を受けず、計算範囲内にお いて、常に実験値 ¹³ β_{CO2} (net)よりもやや高い値を保ち続けてしまった。この原因が速度定数の精度不 足によるものなのか、本来考慮すべきである素反応がモデルに含まれていなかったことによるのかを 見極めることは難しい。例えば、以下の反応を基底状態の分子同士による反応の速度定数よりも大き な値を持つと考えて計算モデルに加えた場合には、¹³ $\beta_{CO2(s)}$ は減少するであろう。

$$^{12}CO(v) + O_2(w)$$
 $^{12}CO_2 + O_2$ (4.16)

$${}^{13}\text{CO}_2(v) + {}^{12}\text{CO}(w) \qquad {}^{13}\text{CO}(v') + {}^{12}\text{CO}_2(w'), \tag{4.17}$$

しかしながら、これらの反応の速度定数に対するデータは得られなかったので、どの反応を計算モデルに加えることが、計算結果 ¹³ $\beta_{CO2(s)}$ と実験結果 ¹³ $\beta_{CO2}(net)$ との一致改善に必要かを決定することは困難である。更に、第2章で示したように ¹³ $\beta_{CO2}(net)$ の実験値は非常に小さくほぼ1 に近いので、その実験データを用いて速度定数を決定することは難しい。第2章で述べたように、本研究の実験においては CO₂ 中に ¹⁸O が濃縮することも確認されているので、酸素同位体と炭素同位体を同時に解析すれば、CO₂(s)中の同位体濃縮を減少させるメカニズムに対するより多くの知見が得られるであろう。実際、4.4 節において酸素同位体組成の計算を行うが、CO₂(s)の酸素同位体組成の実験結果を再現するために反応式(4.17)がモデルに加えられ、(4.17)式の反応確率を1×10⁻⁵と設定した時、計算モデルは実験値をよく再現できるという結果が得られる。この反応確率を仮定し、(4.17)式を解析モデルに加え計算を行った結果を Fig. 4.20 に示す。計算結果 ¹³ $\beta_{CO2(s)}$ と実験結果 ¹³ $\beta_{CO2(s)}$ への影響はほとんど無いことが Fig. 4.20(a)からわかる。

Fig. 4.19 に示されているように、C(s)、CO₂(s)に対する¹³C 分離係数は、共に最小の電子平均エネル ギーに対して最大値をとっている。しかし、**Figs. 4.19(c)**, (d)に示されているように、平均エネルギー が低い場合には反応収率が低くなっている。同位体分離実プロセスとしては、大きい分離係数、高い 反応収率が共に要求されるので、Maxwell 分布、Druyvesteyn 分布どちらの分布を仮定した場合にもお およそ 1.0 eV が最適な平均電子エネルギーと結論づけることができる。この場合、¹³ β_{c} (net) \simeq 10、 θ_{c} (net) \simeq 0.5%が滞留時間 1.0 s の実験に対して得られることが **Figs. 4.18-20** から予測される。これら net 値を O/C モル比 0.35 を仮定して final 値へと変換した場合、¹³ β_{c} (final) \simeq 6.7、 θ_{c} (final) \simeq 0.8% に相当 する。

4.3.2 換算電界をパラメータとした解析結果

次に、換算電界をパラメータとした最終生成物に対する分離係数、反応収率の計算結果を Fig. 4.21, 22 に示す。Fig. 4.14(a)の Ar=50%の結果と異なり、Fig. 4.21(a)において換算電界上昇と共に分離係数 が急激に減少しているのは、換算電界上昇により電子衝突直接解離反応速度が増加したためである。 結果的にグラフ形状は平均電子エネルギーを横軸とした場合とおおよそ相似となり、換算電界減少に 伴い分離係数は単調増加するが、反応収率は換算電界に対して極大値を持つという知見が得られる。



Fig. 4.19 Calculated results for stable products by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () (residence time: 1.0s).





(b) ${}^{13}C$ enrichment coefficient for CO₂(s) product

Fig. 4.20 Calculated results for stable products by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () (residence time: 1.0s) with and without isotope scrambling reaction.



(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products C(s) and CO₂(s)

Fig. 4.21 Calculated results for stable products C(s) (reduced electric field with $k_{PVM}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 1.0s).

(b) Reaction yield of stable products C(s) and CO₂(s)

) and $CO_2(s)$ () as a function of



(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products C(s) and CO_2(s)

Fig. 4.22 Calculated results for stable products C(s) (

reduced electric field with $k_{PVM}=8 \times 10^{-7}$ (residence time: 1.0s).



(b) Reaction yield of stable products C(s) and $CO_2(s)$

4.3.1 頃と同様に、大きい分離係数、高い反応収率が共に得られるという条件から、同位体分離に最適 な換算電界を推測した場合、おおよそ 40Td が最適な値であると結論づけることができる。この場合、 ¹³ $\beta_{C}(net) \simeq 14$ 、 $\theta_{C}(net) \simeq 0.5\%$ が滞留時間 1.0 s の実験に対して得られることが Figs. 4.22 から予測され る。これら net 値を O/C モル比 0.35 を仮定して final 値へと変換した場合、¹³ $\beta_{C}(final) \simeq 9$ 、 $\theta_{C}(final) \simeq 0.8\%$ に相当する。また、これらの図から分離係数の実験結果を定量的に再現する換算電界が一意に決定さ れる。例えば、Fig. 2.5(a)から、CO/Ar=50/50、*I*=2mA、滞留時間 1.0s、換算電界約 20Td の場合、ポリ マー中の炭素原子に対する ¹³C 分離係数の実験結果 ¹³ $\beta_{C}(net)$ は 2.3 程度 (反応収率 $\theta_{C}(net)$ は 0.6~0.7% 程度) であるが、Fig. 4.21(a)からわかるように計算において ¹³ $\beta_{C(s)}$ =2.3 を再現するために必要な換算 電界は *E/N*_60Td と求まる。すなわち、実験値よりも 3 倍程度大きい換算電界を仮定すれば分離係数 の実験値を計算モデルにより再現できる。しかし、Fig. 4.21(b)に示すように、この場合の反応収率の 計算値 $\theta_{C(s)}$ は 0.1%程度であり、実験値を再現できていない。分離係数 ¹³ $\beta_{C(s)}$ =2.3、反応収率 $\theta_{C}(net)$ =0.6~0.7%を共に再現するためには、PVM 反応の反応確率に修正を加える必要がある。この理 由から PVM 反応の反応確率 P_{PVM} =1×10⁻⁷ を P_{PVM} =8×10⁻⁷ へと変更して行った計算の結果を、Fig. 4.22 に示す。この場合換算電界 80Td の場合に、計算モデルは CO/Ar=50/50、*I*=2mA、滞留時間 1.0s、換算 電界約 20Td の場合の分離係数、反応収率の実験結果を再現できている。

このように、本計算モデルでは、4 倍程度大きく換算電界を設定することで、分離係数、反応収率 の実験結果を共に再現することができる。換算電界を4 倍にする必要が生じてしまった原因に関して は、4.3.3 項の最後に考察を行う。実験結果を再現するために改良した計算モデルに含まれるこれ以外 の問題点としては、表面反応(3.36)、(3.39)式の反応確率を $\gamma_{0-C} = 1$ 、 $\gamma_{C} = 1$ としたことが挙げられる。 この場合の(3.36)、(3.39)式の表面反応特性時間は $t_{R36} = 1.9E-5$ 、 $t_{R39} = 1.7E-5$ となり、拡散特性時間が $t_{D36} = 2.1E-3$ 、 $t_{D39} = 3.1E-3$ であるから拡散律速となり、表面反応律速の場合の反応速度式(3.47)、(3.48) を用いたことと矛盾してしまう。しかし、Fig. 4.23 に示すように $\gamma_{0-C} < \gamma_{0-C} * = 9.4E-3$ 、 $\gamma_{C} < \gamma_{C} * = 5.3E-3$ とした場合には、 $\theta_{CO2} = \theta_{C}$ となり実験結果を上手く再現できない。結局、現行の計算モデルで分離 係数と反応収率を同時に再現するためには $\gamma_{C} = 1$ 、 $\gamma_{0-C} = 1$ とすることが必要であった。

しかし、気相の C 原子が管壁へと到達する前に表面反応を起すことは物理的にありえないので、C 原子の関与する素反応、特に何らかの気相反応が計算モデルにおいて、欠如していると考えられる。 表面反応(3.36)式(C + Wall C(s) + Wall)および(3.39)式(C(s) + O + Wall CO + Wall)の反応確率を 共に増加させたことは、正味としては気相反応 C + O COを大きな速度を与えてモデルに加えた ことに相当する。このことから C 原子から CO 分子が生成する速い気相反応、例えば C+O₂ CO+O などをモデルに加えることで、過大な反応確率を用いずに実験結果を再現できる可能性がある(第3 章で示したように C + O + M 反応は比較的遅い反応である)。

一方、他の CO₂生成経路、例えば、

$$CO + O + M \rightarrow CO_2 + M \tag{4.18}$$

$$CO + O^{-}$$
 $CO_2 + e$ (4.19)

などを大きな反応速度を仮定して計算モデルに加えれば、 $\chi_{-c} < \chi_{-c}^* = 9.4E-3$ 、 $\chi_{-c} < \chi_{-c}^* = 5.3E-3$ という条件を満たしたまま分離係数と反応収率の実験結果を再現することが可能である。Fig. 4.24-26 に χ_{-c} = 1E-2, 1E-3, 1E-4 の場合に対して、計算モデルで考慮されていない(4.18)や(4.19)などの



Fig. 4.23 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products CO₂(s) and C(s) and mole fraction of O₂ and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{PVM}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\chi_c=1 \times 10^{-2}$).



Fig. 4.24 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products CO₂(s) and C(s) and mole fraction of O₂ and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{PVM}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\chi_{C}=1 \times 10^{-2}$, $\chi_{D-C}=1 \times 10^{-2}$).



Fig. 4.25 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products CO₂(s) and C(s) and mole fraction of O₂ and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{PVM}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\chi_{c}=1 \times 10^{-2}$, $\chi_{0-c}=1 \times 10^{-3}$).



Fig. 4.26 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products CO₂(s) and C(s) and mole fraction of O₂ and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{PVM}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\chi_{c}=1 \times 10^{-2}$, $\chi_{0-c}=1 \times 10^{-4}$).



Fig. 4.27 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products CO₂(s) and C(s) and mole fraction of O₂ and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $\chi = 1 \times 10^{-2}$, $\chi_{0-C} = 1 \times 10^{-3}$, $k_{CO-O} = 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ () and $\chi = 1$, $\chi_{0-C} = 1$, $k_{CO-O} = 0$ (------) ($k_{PVM} = 1 \times 10^{-7}$, residence time: 1s).

$$CO + O \quad CO_2$$
 (4.20)

を加えた場合の計算結果を示す。 $\gamma_{0-C} = 1E-2$ 、1E-3、1E-4 とした場合、反応式(4.20)の速度定数を 1E-14 以上とすることで O_2 生成が抑制され $\theta_{CO2} \simeq \theta_C$ となり、実験結果との不一致が解消されている。**Fig. 4.27** には滞留時間 1s の結果を示すが、この図からわかるように *E/N*=60Td において実験結果を再現で きている。CO+O CO₂反応の速度定数を 1E-14 以上とすることは CO+O+M CO₂+M反応に 換算した場合には k_{4-20} [CO][O] = k_{4-18} [CO][O][M]より $k_{4-18} = k_{4-20}$ /[M]となるので T_g =100K, p=6Torr([M] = 5.79E17)と仮定した場合には $k_{4-18} = 1.7E-32$ cm⁶/s とすることに対応する。これは、300K での k_{4-18} の値 の 3.6 倍に相当する(100K での値は発見できなかったが、実際には 300K での値よりも数桁小さいと思 われるので ¹⁰⁴、(4.18)式によりこの大きいCO₂生成反応速度を説明するには無理がある)。また CO+O⁻

 $CO_2 + e \, \overline{Q}$ 応に換算した場合には $k_{4-20}[CO][O] = k_{4-19}[CO][O] J U k_{4-19}[O]/[O] = 1E-14 となるので、$ $参考文献 77)の <math>k_{4-19}$ の値 5E-10[cm³/s]を用いれば[O]/[O]=2E-5 と求まる。1Torr での RF 酸素プラズマ では[O]/[O] \simeq 5E-5 という計算結果 ¹⁰⁵⁾が報告されていることから、[O]/[O]=2E-5 は妥当な値であり、 (4.19)式をモデルに追加することで過大な反応確率を用いずに実験結果を上手く再現できる可能性が 示される。しかし、O⁻の濃度および O⁻が関与する様々な反応をモデルにおいて考慮することは非常 に困難であるため、本研究では反応式(4.19)をモデルに加えての計算は行わなかった。このことも今 後の課題の一つである。以後は、 $\gamma_{C}=1$ 、 $\gamma_{O-C}=1$ とした計算モデルを用いて行った計算結果を示すこと とする。

4.3.3 数値解析モデルによる実験結果の定量的評価

Fig. 4.28-31 では、第2章で述べた本研究において得られた実験結果と、4.3.2 項までに構築した本 研究の数値解析モデルにより得られた計算結果とが比較されている。4.3.2項で述べたように、実験に おいて得られた放電電圧の実効値から求めた換算電界を用いて計算を行った場合には、本研究の計算 モデルは実験結果を再現することが出来ず、換算電界を4倍程度に大きく設定した場合に初めて実験 結果を再現できた。Fig. 4.28-31の計算においても、放電電圧の実効値から算出された値の4倍の換算 電界が用いられている(Table 2.2-5 に示した換算電界を 4 倍した値を用いて計算を行った)。Fig. 4.28 に示すように、電流値減少にともない分離係数は増加するがその場合には反応収率が減少してしまう という実験結果が、本数値解析モデルによってほぼ定量的に再現できている。計算結果のほうが電流 値変化に対する傾きが小さいが、この原因としては計算においてガス並進温度を 100K 一定としてい ることが挙げられる。実際のガス並進温度は、電流値増加にともない単調増加すると考えられる。そ して、換算電界はガス並進温度に比例するので、実際の換算電界は、100K 一定と仮定して算出した Table 2.2 に示す値よりも、低電流値領域においてより低く、高電流値領域においてより高いと考えら れる。すなわち、ガス並進温度一定とした計算においては、電流増加にともなう並進温度増加、換算 電界増加、電子衝突解離増加、分離係数減少が考慮できていない。Fig.4.29 では、分離係数および反 応収率の Ar 分率依存性の実験結果と計算結果とが比較されている。Ar 分率 50%以上の領域における Ar 分率減少にともなう分離係数実験結果の増加傾向は、計算モデルにより定量的にほぼ再現できてい る。しかし、Ar 分率 50%以下の領域における Ar 分率減少にともなう分離係数実験結果の減少傾向は、 計算モデルにより定性的にも再現できていない。計算結果は、Ar 分率減少にともない増加しつづけ、



(a) ¹³C enrichment coefficient for stable products C(s)

(b) Reaction yield of stable products C(s)

Fig. 4.28 Comparison between experimental results for stable products C(s) () and calculated ones () as a function of discharge current (residence time: 0.35s). Reduced field used for these calculations are same as those in Table 2.2 but multiplied by the factor 4.



Fig. 4.29 Comparison between experimental results for stable products C(s) () and calculated ones () as a function of Ar mole fraction (residence time: 0.35s). Reduced field used for these calculations are same as those in Table 2.3 but multiplied by the factor 4.



(a) ¹³C enrichment coefficient for stable products C(s)

(b) Reaction yield of stable products C(s)

Fig. 4.30 Comparison between experimental results for stable products C(s) () and calculated ones () as a function of discharge pressure (residence time: 0.35s). Reduced field used for these calculations are same as those in Table 2.5 but multiplied by the factor 4.



Fig. 4.31 Comparison between experimental results for stable products C(s) () and calculated ones () as a function of residence time. Reduced field used for these calculations are same as those in Table 2.4 but multiplied by the factor 4.

Ar 分率10%のときに初めて極大値を示す。このように、低 Ar 分率領域において実験結果と計算結果 とが一致しなかったことの原因としては、実験において Ar 分率を減少させた場合、放電が不安定と なっていたことが挙げられる。Ar 分率が低い場合の非定常なパルス状の放電のときには、本実験で用 いた標準的なデジタルマルチメータでは放電電圧は正確に測定できていないと思われる。実際には、)測定された電圧値(実効値)よりもパルス放電ごとの電圧の極大値ははるかに大きかったことが予想さ れ、これが Ar 分率減少にともなう分離係数実験値減少の原因だと考えられる。Fig. 4.30 では、分離 係数および反応収率の放電圧力依存性の実験結果と計算結果とが比較されている。放電圧力 2-6Torr における圧力増加にともなう分離係数の増加傾向は、計算モデルによって定量的によく再現できてい る。第2章でも述べたように、実験において 6Torr より大きい放電圧力で分離係数が減少してしまっ た理由の大部分は、本研究の実験装置では 6Torr より大きい圧力で安定なグロー放電プラズマが生成 できなかったためであると思われる。また、Fig. 4.30(b)に示すように、放電圧力減少にともなう反応 収率実験値の増加は、計算モデルによっては再現できていない。実験において放電圧力減少にともな い反応収率が増加していた理由は、圧力減少により換算電界が増加し、電子衝突解離反応が増加し、 その結果反応収率が増加したものと考えられる。したがって、反応収率のこの増加を計算モデルが再 現できていないことの理由としては、EEDF計算結果が不正確であったか、用いた CO 分子の電子衝 突解離反応断面積の閾値付近での値が不正確であったなどが考えられる。Fig. 4.31 では、分離係数お よび反応収率の滞留時間依存性の実験結果と計算結果とが比較されている。滞留時間増加にともない 反応収率は単調増加するが、分離係数はほぼ一定値を保つという実験結果が、計算モデルにより定量 的によく再現できている。

換算電界を4倍にする必要が生じた理由

ここまで示してきたように、本計算モデルでは換算電界を実験値の4倍に設定することで、分離係 数・反応収率の実験値を定量的に再現することできた。解析モデルに用いた簡略化、実験誤差等を考 慮すれば、分離係数・反応収率の実験パラメータ依存性を再現できたことは、定性的に実験結果が再 現できたという意味で十分有意義な結果である。例えば、本研究においては定常、空間的に一様な電 子密度・電子エネルギー分布を仮定したが、放電がパルス状態に近い、内径7mm、電極間距離50cm のグロー放電プラズマに対しては十分有効な近似とは言い難い。また、実験において電圧測定には標 準的なデジタルマルチメータを用いたが、この場合、分離係数が有意な値となる低電流値でのパルス 状態の放電電圧は、正確には測定できていないと思われるので、今後はオシロスコープ等を用いた正 確な放電電圧測定が必要であると思われる。

ここでは、実験結果を再現するために換算電界を4倍にする必要が生じてしまった原因として考え られる事項に対しての考察を行う。

まず、本研究の計算で得られる最終生成物 C(s)の同位体組成は、同位体選択性のある CO 解離反応 で生じた C 原子と、選択性の無い CO 解離反応で生じた C 原子の、含まれているその割合で決定され る。本研究の計算モデルには選択性のある C 原子生成反応、選択性の無い C 原子生成反応としては それぞれ以下の式が考慮されている。

同位体選択性のある反応: CO(v) + CO(w) C + CO₂ (4.21)

同位体選択性の無い反応:CO+e C+O+e (4.22)

62

したがって、(4.21)式に対する(4.22)式の反応速度の比率を増加させることで、C 原子中の¹³C 分率を 減少させることが可能である。(4.21)式の反応速度を減少させることは、その反応確率 *P*_{PVM} を減少さ せることで達成できる。(4.22)式の反応速度を大きくするためには、1)電子密度を増加させるか、2) 換算電界を増加させるか、3)断面積を増加させるかに限られる。また、4)他の C 原子生成経路を加え るか、5)C 原子の関与する同位体交換反応を加えることによっても、同位体組成を変化させることが できる。現行の計算モデルのままで検証できるのは、1)電子密度を増加させる、2)換算電界を増加さ せるの 2 つであったので、この 2 つについて検証したところ、換算電界 4 倍で実験結果を再現できる ことが分かったので、論文の中ではその結果について報告を行った(電子密度のみを増加させた場合 には、実験結果を上手く再現することはできなかった)。以下に、これら原因として考えられる 5 つ の事項に対して、簡単に考察を行う。

1)電子密度

半径方向分布と管壁での消費(再結合反応)を考慮した場合には、管中心部での電子密度は平均値よ りも高くなる。電子密度が高い領域では、単位体積当たりの CO 転化率は平均値よりも高く、分離係 数は平均値よりも低いので、電子密度の半径方向分布を考慮した場合には、考慮しない場合に比べ、 生成物中の分離係数の平均値は減少することが予測される。その結果、電子密度の半径方向分布を考 慮した場合には、実験結果と計算結果の誤差は減少するであろう。したがって、今後は電子の管壁へ の拡散および管壁での再結合による消滅により生じる電子密度の半径方向分布を考慮できる2次元計 算モデルによる解析が必要だと思われる。

2) 換算電界

換算電界算出に当たっては、電界強度の時間変動は考慮せず、交流 50Hz の電圧実効値(ピーク値の 2^{-1/2} 倍の値)一定とした。したがって、計算結果には電界強度一定としたことによる誤差が含まれると 考えられる。しかし、電子衝突直接解離反応は換算電界上昇に伴い単調に増加するが、PVM 反応は、 換算電界上昇に対して極大値を持つので、電界強度の時間変化を考慮した計算を行った場合に、分離 係数が増加するか、減少するかは、一概には決められない。

換算電界算出に用いた分子数密度は、ガス並進温度が 100K であると仮定し求めた。したがって、 実際のガス並進温度が 100K よりも高かった場合には、換算電界も大きくなる。特に管中心部での並 進温度は平均値よりも高いはずであり、管中心部では電子密度も高いので、換算電界の半径方向分布 (並進温度の変形方向分布)を考慮した計算結果においては、実験結果との誤差は減少するであろう。 したがって、より詳細な解析を行うためには、放電電圧、放電電流値の時間平均値(実効値)を用いた モデルだけではなく、交番電界半サイクル(50Hz 半サイクル)間の電圧、電流値時間変化を考慮したモ デルによる解析が必要であろう。

3)断面積

計算に用いた CO 分子の電子衝突直接解離反応の断面積を Fig. 4.32 に、その断面積を用いて計算した速度定数の結果を Fig. 4.33 に示す。Fig. 4.33 からわかるように Maksimov らの実験では、測定点数が少なく、また測定結果のばらつきも大きい。特に、平均電子エネルギーが低い場合の反応で重要となる反応のしきい値エネルギー領域における測定結果は非常に少ない。そこで、彼らが論文中に示し

た断面積の推算値(図中の実線で示す)の低エネルギー領域に変更を加え、その断面積に対しても速度 定数を計算し、Fig. 4.33 に示した。この図からわかるように、しきい値領域での断面積に少し変更を 加えるだけで、速度定数は 10 倍程度変化してしまう。したがって、低エネルギー領域での値が Maksimov らの値よりも大きい断面積データを用いた場合には、実験結果と計算結果との誤差は減少 すると考えられる。



Fig. 4.32 Cross-section of dissociation of the CO molecule.



Fig. 4.33 (a) Rate constant for direct electron impact dissociation of CO molecule (calculated by using Maxwellian electron energy distribution).



Mean electron energy (eV)

Fig. 4.33 (b) Rate constant for direct electron impact dissociation of CO molecule (calculated by using Druyvesteyn electron energy distribution).

4)他のC原子生成経路

3.2.1 項で述べたように、(4.21)、(4.22)式以外の C 原子生成反応として重要と思われるのは、付着性 解離反応と準安定準位 CO(a³П)を経由しての解離反応である。 CO + e C + O + e (threshold energy : 11.1eV) (4.23)

 $CO + e C + O^-$ (threshold energy : 9.63eV) (4.24)

 $CO(a^{3}\Pi) + e$ C + O + e (threshold energy : ~5eV) (4.25)

これらの反応のしきい値エネルギーは、電子衝突直接解離反応よりも小さいので、本研究で用いたような電子エネルギーの低いプラズマにおいては、重要な役割を果たしていることが予想される。

付着性解離断面積を Fig. 4.34 に示す。比較のために非付着性解離断面積も示した。また、これらの 断面積データを用いて算出した速度定数を Fig. 4.35 に示す。Fig. 4.34 からわかるように付着性解離の 断面積は、非付着解離断面積よりもピーク値が 3 桁程度小さいが、そのしきい値エネルギーは非付着 解離反応のしきい値エネルギーよりも 1.47eV 低い^{106,107)}。また、Fig. 4.35 から平均電子エネルギーが 低い場合には付着性解離の速度定数は非付着性解離の速度定数と同程度となり、(4.23)式に対して無 視できなくなることが読みとれる。

また、CO(a³Π)分子の解離反応は、しきい値エネルギーが非常に低く、CO(a³Π)は寿命 10msの準安 定準位である上に、その生成反応速度は Fig. 3.1(b)に示したように非常に大きいので(図中の V-E 反応 で生成)、C 原子生成に対して重要な役割を果たしていることが十分考えられる。

したがって、付着性解離反応(4.24)式および準安定準位分子の解離反応(4.25)式を計算モデルに加えることで計算値と実験値との誤差を減らすことができると思われる。



Fig. 4.34 Cross-section of dissociation⁸¹⁾ (-----) and dissociative attachment¹⁰⁶ () for CO molecule.



Fig. 4.35 Rate constant of dissociation (-----) and dissociative attachment () for CO molecule.

5)同位体交換反応

以下に示す C 原子と CO 分子の間の同位体交換反応(4.26)は、速度データを発見することができな かったので、計算モデルには加えなかった。しかし、仮にこの反応の速度が十分大きい場合には、C 原子の同位体組成は、ほぼこの反応により支配されるので、モデルに加えてその影響を調べる必要が あると思われる。特に、CO 分子が振動励起している場合や、C 原子が電子励起している場合には、 速度定数が大きくなることが予想されるので、それらのことを踏まえてモデルに加える必要がある。

$$^{13}C + ^{12}CO \qquad ^{13}CO + ^{12}C \qquad (4.26)$$

また、本研究においては、実験結果のうち C 原子に対する分離係数実験結果を再現するために換算 電界を 4 倍に設定し、次の反応

$$CO + e \qquad C + O + e \tag{4.27}$$

を加速させ、反応生成物中の¹³C 分離係数を減少させることを行った。その結果、計算結果は分離係 数の実験結果を再現することができたが、反応収率は実験結果を大きく上回ってしまった。そして、 この過大な解離度を用いて反応収率を再現するために、表面反応、

$$C + Wall \qquad C(s) + Wall \qquad (4.28)$$

$$C(s) + O + Wall$$
 $CO + Wall$ (4.29)

の反応確率_{化、 ル-c}を増加させ、過剰になった C 原子を CO 分子へと戻すことで、実験結果の分離係 数、反応収率を共に再現していた。これら 3 式(4.27-29)の反応速度を増加させたことは正味としては、 同位体交換反応

$$^{13}C(s) + {}^{12}CO = {}^{13}CO + {}^{12}C(s)$$
 (4.30)

を、計算モデルに加えたのと同じ役割を果たすので、このような C 原子の関与する同位体交換反応、 例えば(4.26)式を計算モデルに加えることで、換算電界 4 倍、極端に大きい反応確率という計算モデ ルの矛盾点を、同時に解消できる可能性がある。

4.3.4 同位体分離現象に及ぼす電子エネルギー分布の影響

Fig. 4.36(a)に示すように、CO/Ar=50/50 の場合、Boltzmann 方程式解法から得られた電子エネルギー 分布を用いて行った C(s)に対する分離係数の計算結果は、Maxwell 分布を用いた計算によってよく近 似できている。4.1.3 項でも述べたが、Fig. 4.13 からわかるように、Ar 分率が 50% 程度のとき、Boltzmann 方程式解法により得られた電子エネルギー分布は、電子衝突解離反応に重要な高電子エネルギー領域 において Maxwell 分布によりよく近似される。その結果、電子衝突解離反応により誘発される同位体 スクランブル反応の速度が両分布を用いて行った計算において同程度であり、分離係数の計算結果が 一致したと説明される。Fig.4.8-10 および Fig. 4.16 に示したように、振動励起分子に対する分離係数 および PVM 反応生成物に対する分離係数には、EEDF の差はあまり大きな影響は及ぼさない。これ は、電子衝突振動励起反応に対して重要な役割を果たす、低電子エネルギー領域においては、Maxwell 分布、Druyvesteyn 分布、Boltzmann 方程式より求めた分布、3 つの分布の差が小さいためである。し かし、Fig. 4.13 からわかるように、その衝突断面積が高い電子エネルギー領域に分布している電子衝 突直接解離反応に対しては、EEDF の差は大きい。その結果、解離反応により誘発される同位体スク ランブル反応に差を生じるため、Fig. 4.36(a)に示すように最終生成物の分離係数には、EEDF の差が 大きく影響を及ぼすということがわかった。



Fig. 4.36 Influence of EEDF on enrichment coefficient and reaction yield. (-----): calculated results by Maxwellian distribution (N_e =1.5 × 10¹⁰cm⁻³), (): calculated results by Druyvesteyn distribution (N_e =1.5 × 10¹⁰cm⁻³), () calculated results by EEDF derived from solution of Boltzmann equation (I=2mA) (residence time: 1.0s).

4.4 酸素同位体組成の解析結果

第2章で述べたように、実験においては酸素の安定同位体¹⁸0のCO₂への濃縮も確認された。本研 究では、炭素同位体を分離することを目的に研究を行ったが、酸素同位体への需要が比較的高いこと、 および酸素同位体をトレーサー元素と考えた場合、プラズマ中の反応過程に対する様々な情報が得ら れることが予想されるので、本研究においては酸素同位体組成の解析も行った。

4.4.1 振動励起分子の酸素同位体組成

まずはじめに、振動励起分子の酸素同位体組成の考察を行う。第2章の解析モデルによる酸素同位体組成解析においても示されたように、本同位体分離法における¹⁸O分離係数と¹³C分離係数の比は 1.0~1.2程度であった。このことは、本研究の数値計算モデルからも裏付けられる。Fig. 4.37 におい て、振動励起分子に対する¹⁸Oおよび¹³C分離係数の比較がなされている。Fig. 4.37(a)の VDF の計算 結果から、次式

$${}^{18}\beta(v) = \frac{{}^{12}C^{18}O(v)/{}^{12}C^{16}O(v)}{\sum_{\nu=0}^{v_{max}}{}^{12}C^{18}O(v)/\sum_{\nu=0}^{v_{max}}{}^{12}C^{16}O(v)},$$
(4.31)

を用いて算出した¹⁸O 分離係数¹⁸β(ν)と、(4.4)式から求めた¹³C 分離係数¹³β(ν)が、**Fig. 4.37(b**)で比較 されているが、両者の値はほぼ等しい。また、次式

$${}^{18}\beta(\text{VDF}) = \frac{\sum_{\nu=\nu^*}^{\nu_{\text{max}} \ 12} \text{C}^{18} \text{O}(\nu) / \sum_{\nu=\nu^*}^{\nu_{\text{max}} \ 12} \text{C}^{16} \text{O}(\nu)}{\sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}} \ 12} \text{C}^{18} \text{O}(\nu) / \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}} \ 12} \text{C}^{16} \text{O}(\nu)},$$
(4.32)

を用いて計算した¹⁸Oの分離係数¹⁸ β(VDF)と、(4.5)式を用いて計算した¹³C 分離係数¹³ β(VDF)が、**Fig. 4.37**(c)で比較されているが、その比は平均電子エネルギーの広い範囲にわたって、約 1.1 であるという結果が得られた。

4.4.2 PVM 反応生成物の酸素同位体組成

PVM 反応によって CO 分子中の酸素同位体は、CO₂へと取り込まれる。この際、4.2 節で考察した ように、PVM 反応では、Type 1 の反応(3.32.1)が支配的であるので(すなわち、PVM 反応を起す CO 分 子のうち、一方の分子のみが励起・濃縮していて、もう一方の分子の同位体組成は、ほぼ供給した CO 分子中の同位体組成に等しい)、付録 A において推算したように、振動励起 CO 分子中の酸素同位 体組成と、PVM 反応によって生成する CO₂ 中の酸素同位体組成の間には、次の関係が成立する。

$$^{18}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) \simeq [^{18}\beta(\rm VDF) + 1]/2,$$
 (4.33)

$${}^{18}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) = [n_{12C16O18O}(\rm PVM)/n_{12C16O16O}(\rm PVM)]/[n_{12C18O}/n_{12C16O}],$$
(4.34)

であり、*n*_{12C16O16O}(PVM)、*n*_{12C16O18O}(PVM)は PVM 反応で生成する ¹²C¹⁶O¹⁶O, ¹²C¹⁶O¹⁸O の生成量、*n*_{12C16O} と *n*_{12C18O} は ¹²C¹⁶O と ¹²C¹⁸O の初期量を表す。Fig. 4.38 には、振動励起分子に対する ¹⁸O 分離係数


(a) Comparison of VDFs for "C"O and "C"O molecules







(c) ¹⁸O isotope enrichment coefficients for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy

Fig. 4.37 Calculated results of oxygen isotopic composition of vibrationally excited CO molecules (Maxwellian distribution is used in these calculations).



Fig. 4.40 Calculated results of 18 O enrichment for stable products by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one () with or without isotope scrambling reaction (residence time: 1.0s).

¹⁸ β (VDF)と、その値を(4.33)式に代入して得られた[¹⁸ β (VDF)+1]/2、および実際の数値計算において直接得られた¹⁸ β_{CO2} (PVM)の値が比較されている。この図において、[¹⁸ β (VDF)+1]/2 と¹⁸ β_{CO2} (PVM)の値はよく一致しており、この数値計算の結果から、(4.33)式の妥当性が裏付けられる。

4.4.3 最終生成物の酸素同位体組成

計算モデルにおける最終生成物である CO₂(s)中の酸素同位体組成を用いて、次式から求めた¹⁸O 分離係数の計算結果を Fig. 4.39(a)に示す。

$${}^{16}\beta_{\rm CO2(s)} = [n_{12\rm C16O18O(s)}/n_{12\rm C16O16O(s)}]/[n_{12\rm C18O}/n_{12\rm C16O}], \tag{4.35}$$

ここで、¹⁸ $\beta_{CO2(s)}$ は最終生成物 CO₂(s)に対する ¹⁸O 分離係数、 $n_{12C16O16O(s)}$, $n_{12C16O18O(s)}$ は ¹²C¹⁶O¹⁶O(s)、 ¹²C¹⁶O¹⁸O(s)の生成量である。**Fig. 4.39(b)**は、縦軸のスケールを変更した図であるが、この図から、速 度モデルの反応項で考慮した化学反応を全て加えて計算しても、¹⁸ $\beta_{CO2(s)}$ には大きな変化は無いことが わかる。そして、¹⁸ $\beta_{CO2(s)}$ の実験値である 1.0~1.37 よりもはるかに大きな値を示したままである。4.3 節で述べたように、実験結果を定量的に再現するためには、用いた速度定数に補正をかけるか、もし くは同位体交換反応等の素反応過程を追加することが必要となる。4.3 節で述べたように、それら素 反応過程の候補としては、いくつかの反応式が考えられるが、それら素反応過程に対する速度定数は 限られているかもしくは得られていないので、ここではその中の一つである CO₂分子と CO 分子との 間の同位体交換反応を計算モデルに加え、計算を行った。

$${}^{12}C^{18}O^{16}O(v) + {}^{12}C^{16}O(w) \qquad {}^{12}C^{18}O(v') + {}^{12}C^{16}O^{16}O(w').$$
(4.17)

(4.17)式を計算モデルに加えた場合の計算結果を、**Fig. 4.40** に示す。この場合には、(4.17)式の反応 確率を 1×10^{-5} とした場合に、¹⁸ β_{CO2} (net)の実験結果を定量的に再現することができる。

4.5¹⁴C 同位体分離係数の推算

この節では 4.4 節までの考察により構築された計算モデルを用いて、本同位体分離法を¹⁴C 分離に 用いた場合の分離係数を推算する。これらの計算においては、¹⁴C 分離係数の具体的な値も求めるが、 ¹⁴C 分離係数と¹³C 分離係数の関係式を求めることをより主要な目的として解析を行う。そして、そ の推算式と本研究により得られた¹³C 同位体分離係数の実験値とから、¹⁴C 分離係数の値を見積もっ た。

4.5.1 振動励起分子に対する¹⁴C 同位体分離係数

振動励起分子に対する ¹⁴C 分離係数の計算結果を、Fig. 4.41 に示す。Fig. 4.41(b)の分離係数 ¹⁴ $\beta(v)$ は、Fig. 4.41(a)の VDF の計算結果から、次式

$${}^{14}\beta(v) = \frac{{}^{14}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}(v)/{}^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}(v)}{\sum\limits_{\nu=0}^{\nu_{\mathrm{max}}}{}^{14}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}(v)/{}^{\nu_{\mathrm{max}}}\sum\limits_{\nu=0}{}^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}(v)}, \qquad (4.36)$$

を用いて求めた¹⁴C 分離係数であり、これと(4.4)式から求めた¹³C 分離係数の計算結果¹³ β(v)が比較されている。また、**Fig. 4.41(b)**で用いられている¹⁴C 分離係数¹⁴ β(VDF)は、次式

$${}^{14}\beta(\text{VDF}) = \frac{\sum_{\nu=\nu^*}^{\nu_{\text{max}}} {}^{14}\text{C}^{16}\text{O}(\nu) / \sum_{\nu=\nu^*}^{\nu_{\text{max}}} {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}(\nu)}{\sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} {}^{14}\text{C}^{16}\text{O}(\nu) / \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}(\nu)} ,$$
(4.37)

を用いて求めた ¹⁴C の分離係数であり、これと(4.5)式から求めた ¹³C 分離係数の計算結果 ¹³ β (VDF)が 比較されている。Figs. 4.41(a, b)から、本同位体分離法の ¹⁴C 分離係数は、 ¹³C 分離係数よりも大きく なることが示される。その具体的な比率は、Fig. 4.41(c)から求めることができる。Fig. 4.41(c)の計算 結果から、以下に示す ¹⁴ β (VDF)と ¹³ β (VDF)の関係式を、広い平均電子エネルギー範囲に対して導くこ とができる。

$$^{14}\beta(\text{VDF})^{/13}\beta(\text{VDF}) \ge 2.4, \quad \varepsilon = 0.7-5.0\text{eV},$$
(4.38)

$$[{}^{14}\beta(VDF)-1]/[{}^{13}\beta(VDF)-1] \ge 2.5, \quad \varepsilon = 0.7-5.0 \text{eV}.$$
 (4.39)

これらの推算式と ¹³ β_{CO2} (final)の実験データから ¹⁴ β_{CO2} (final)を見積もるためには、 ¹⁴ β_{CO2} (final)と ¹⁴ β (VDF)の関係、および ¹³ β_{CO2} (final)と ¹³ β (VDF)の関係式が更に必要である。しかし、定性的には ¹⁴ β_{CO2} (final)が ¹³ β_{CO2} (final)よりも大きくなるという知見が、振動励起分子に対する結果から得られる。

4.5.2 最終生成物に対する¹⁴C 同位体分離係数

最終生成物に対する¹⁴C 分離係数の計算結果を Fig. 4.42(a, b)に示す。最終生成物 C(s)、CO₂(s)に対 する¹⁴C 分離係数 $\beta_{C(s)}$ 、 $\beta_{CO2(s)}$ は、以下のように定義する。

$$\beta_{C(s)} = [n_{14C(s)}/n_{12C(s)}]/[n_{14CO}/n_{12CO}], \qquad (4.40)$$

$$\beta_{\text{CO2(s)}} = [n_{14\text{CO2(s)}}/n_{12\text{CO2(s)}}]/[n_{14\text{CO}}/n_{12\text{CO}}], \qquad (4.41)$$

ここで、*n*_{12C(s)}、*n*_{14C(s)}, *n*_{12CO2(s)}, *n*_{14CO2(s)}は¹²C(s)、¹⁴C(s)、¹²CO₂(s)、¹⁴CO₂(s)の生成量である。比較のた めに、**Figs. 4.42(c, d)**に¹³C 分離係数の計算結果も示す。**Fig. 4.43(a)**からは、¹³C、¹⁴C 両分離係数の間 から有意な関係式を求めることができないが、**Fig. 4.43(b)**から、両分離係数の間には広い平均電子エ ネルギー範囲にわたって、以下の関係式が成立することが示される。

$$[{}^{14}\beta_{C(s)}-1]/[{}^{13}\beta_{C(s)}-1] \ge 2.2$$
, $\varepsilon = 0.7-5.0$ eV, (4.42a)

または

$$^{14}\beta_{C(s)} \ge 2.2 \times {}^{13}\beta_{C(s)} - 1.2$$
, $\varepsilon = 0.7-5.0 \text{eV}$, (4.42b)

この関係式を使えば、¹³ $\beta_{C}(net)$ の実験データから、より信頼性のある¹⁴ $\beta_{C}(net)$ の推算値が求まる。例 えば、¹³ $\beta_{C}(net)=2.79$ (本研究の最大分離係数。Table 2.2 の A-23)の場合、¹⁴ $\beta_{C}(net) \ge 4.9$ が得られるこ とが予想される。O/C モル比 0.26(Table 2.2 の A-23)を用いて net 値から final 値に換算した場合、¹⁴ $\beta_{C}(net)$ = 4.9 は¹⁴ $\beta_{C}(final) = 3.9$ に相当する。











(c) ${}^{13}C$ and ${}^{14}C$ isotope enrichment coefficients for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy

Fig. 4.41 Calculated results of carbon isotopic composition of vibrationally excited CO molecules (Maxwellian distribution is used in these calculations).



(c) ¹³C enrichment coefficient for C(s) product

(d) 13 C enrichment coefficient for CO₂(s) product

Fig. 4.42 Estimated ${}^{14}C$ and ${}^{13}C$ isotope enrichment coefficient for stable products by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one ().



Fig. 4.43 Relation between¹⁴ $\beta_{C(s)}$ and ¹³ $\beta_{C(s)}$, which is derived from calculated results shown in Fig. 4.42.

4.6 まとめ

CO グロー放電による炭素同位体分離の数値解析を行った。反応生成物中の同位体組成を速度論モデルの数値シミュレーションによって解析した。

まず、¹²C¹⁶O 分子の振動温度をパラメータとした VDF の解析によって、振動励起分子に対する¹³C 分離係数は、振動温度の増加にともない減少することが確認された。また、V-E 反応を考慮することで VDF の実験値を速度論モデルによりよく再現できること、および Ar の代わりに He を希釈ガス として用いた場合には、高い振動準位の分子が V-T 反応により緩和されてしまうことが確認できた。

次に、平均電子エネルギーをパラメータとした VDF の解析により、Maxwell 分布、Druyvesteyn 分 布のどちらを用いた計算によっても、平均電子エネルギーが 1.5eV 程度のとき、振動励起分子割合、 振動温度が極大となり、振動励起分子に対する分離係数が極小となるという結果が得られた。また、 低いガス並進温度、低い電離度のとき振動温度が低下し、振動励起分子に対する大きい分離係数が得 られるという知見が得られた。また、本同位体分離法においては、重い同位体の初期同位体分率が増 加するに伴い、その分離係数も増加するという知見が得られた。

次に、換算電界をパラメータとした VDF の解析を行うために、電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式解法を行い、換算電界、放電電流値、放電ガス組成から求めた EEDF、電子密度、 平均電子エネルギーを用いて、VDF の計算を行った。その結果、放電電流減少にともなう分離係数増 加、放電圧力増加にともなう分離係数増加という実験結果を、定性的に再現することができた。

PVM 反応生成物の解析結果から、付録 A で得られた振動励起分子に対する分離係数と、PVM 反応 生成物に対する分離係数の間の関係式、¹³ β_{C} (PVM) \simeq ¹³ β_{CO2} (PVM) \simeq 1、¹⁸ β_{CO2} (PVM) \simeq 1、¹⁸ β_{CO2} (PVM) \simeq 1 [¹⁸ β (VDF)+1]/2、が正しいことが裏付けられた。すなわち、PVM 反応で生成する C 原子の同位体組成 には振動励起した CO 分子中の炭素同位体組成がそのまま引き継がれ、PVM 反応で生成する CO₂ 中 の炭素同位体組成は、供給した CO 分子中の炭素同位体組成にほぼ一致することがわかった。また PVM 反応で生成する CO₂中の酸素同位体組成は、振動励起した CO 分子中の酸素同位体組成と供給 した CO 分子中の酸素同位体組成との平均値に、ほぼ一致するという知見が得られた。

最終生成物の炭素同位体組成解析により、平均電子エネルギーまたは換算電界が増加すると電子衝突直接解離反応で生成する O や C 原子によって同位体スクランブル反応が加速され、最終生成物、 特にポリマー中の炭素原子に対する同位体分離係数が、減少してしまうという知見が得られた。 Maxwell 分布を仮定した場合には \mathcal{E}_M =2.1eV、Druyvesteyn 分布を仮定した場合には \mathcal{E}_D =3.3eV、電子エネ ルギー分布を Boltzmann 方程式から求めた場合には E/N を 80Td と仮定した計算により、安定生成物 のうち炭素原子に対する ¹³C 分離係数の、CO/Ar=50/50、*I*=2mA、*p*=6Torr の場合の実験結果を定量的 に再現できることを示した。CO₂ 中の炭素同位体組成および酸素同位体組成は、解析モデルに CO、 CO₂間の同位体交換反応を加えることで再現可能であることを示した。最終生成物である C(s)に対す る ¹³C 分離係数は、平均電子エネルギーまたは換算電界を減少させれば増加するが、その場合には反応収率が減少してしまうという知見が得られた。実際のプロセスとしては、高い分離係数、高い反応 収率が減少してしまうという知見が得られた。実際のプロセスとしては、高い分離係数、高い反応 収率が共に必要であるという観点から、同位体分離に最適な換算電界の値は、E/N=40Td 程度である という結論が得られた。この場合 net 値としてポリマー中の炭素原子に対する ¹³C 分離係数 ¹³ β_{c} (net) \simeq 0.5% が、滞留時間 1.0 s の実験に対して得られることが推算される。これはポ リマー中の O/C モル比 0.35 を仮定した場合、ポリマー中の全 C 原子に対する平均値として ¹³C 分離 係数 ¹³ β_{c} (final) \simeq 9、反応収率 θ_{c} (final) \simeq 0.8%に相当する。また、解析モデルによる実験結果の再現を

75

行った。その結果、換算電界を実際の実験値よりも4倍に設定して計算を行うことで、分離係数、反応収率の実験結果を、定量的に再現することができた。Ar 分率を 50%以下とした場合の分離係数減少は、計算により再現することができなかった。これは実験において Ar 分率を減少させていった場合、放電が不安定なパルス状となり、デジタルマルチメータで測定された電圧値(実効値)よりもパルスごとの電圧の極大値がはるかに大きく、分離係数が減少されてしまったためだと考えられる。

また EEDF の差が同位体分離係数に及ぼす影響についても考察を行った。Boltzmann 方程式解法か ら得られた EEDF の形状は、Ar 分率が高い場合には Druyvesteyn 分布によりよく近似されるが、CO 分率増加に伴いその形状は複雑になり、低エネルギー領域では Druyvesteyn 分布により近く、高エネ ルギー領域では Maxwell 分布により近くなるという結果が得られた。したがって、Druyvesteyn 分布 と Maxwell 分布の 2 つの分布を用いて、CO/Ar グロー放電中の反応過程の近似計算を行うことは、十 分妥当であることが確認できた。また、EEDF の差による VDF 計算結果への影響はあまり大きくない ことが確認できた。これは、振動励起断面積が分布する低エネルギー領域においては、Maxwell 分布、 Druyvesteyn 分布、Boltzmann 方程式より求めた分布、3 つの分布の差が小さいためであることがわか った。その結果、振動励起分子に対する分離係数にも、EEDF の差はあまり影響しないという結果が 得られた。しかし、その衝突断面積が高い電子エネルギー領域に分布している電子衝突直接解離反応 に対しては EEDF の差は大きいため、解離反応により誘発される同位体スクランブル反応に差を生じ、 最終生成物の分離係数には EEDF の差が大きく影響を及ぼすことがわかった。

最後に、¹⁴C 分離係数の推算を行った。その結果、本同位体分離法においては、¹³C と¹⁴C の分離係数の間に ¹⁴ $\beta_{CO2(s)} \ge 2.2 \times {}^{13}\beta_{CO2(s)}-1.2$ なる関係式が成立していることを示した。この関係式と、¹³C 分離係数の実験値から、¹⁴C 分離係数を推算できる可能性を示した。そして、本実験において ¹³C 最大分離係数 2.31 が得られた放電条件の場合、¹⁴C 分離係数 3.9 が得られることを推算した。

第5章 結論

本論文では、プラズマ化学反応による炭素同位体分離法の潜在的分離能力、および分離に最適な放 電条件に対する知見を得ることを目的として行った、CO/Ar グロー放電プラズマによる¹³C 分離の実 験的研究、および速度論モデルの数値解析による同位体分離現象の理論的研究によって得られた成果 について述べた。以下、各章の要点を総括する。

第1章『序論』では、炭素同位体分離に対する需要を¹³C、¹⁴C それぞれに分けて概観し、現在工業 規模で唯一実用化されている炭素同位体分離法である深冷蒸留法について、その特徴・欠点および¹⁴C 分離に適用した場合の問題点について述べた。そして、本研究で用いる同位体分離法であるプラズマ 化学法の原理・歴史的背景・既往の研究および特徴について述べ、本研究の目的を明らかにした。

第2章『CO/Ar グロー放電プラズマによる¹³C 分離実験』では、CO/Ar グロー放電プラズマを用い て炭素同位体分離実験を行い、¹³C 分離係数、反応収率の実験パラメータ依存性を明らかにした。放 電電流を減少させると反応収率は低下してしまうが、分離係数は飛躍的に増加するという知見が得ら れた。また、Ar を 50%程度添加することで、分離係数が増加することがわかった。滞留時間を長く した場合、測定範囲内においては分離係数にはほぼ変化は見られなかったが、反応収率は単調増加す るという結果が得られた。したがって、滞留時間を長くすることで高い分離係数、高い反応収率が共 に得られるという可能性が示された。本研究で用いた実験装置において、安定にグロー放電プラズマ 生成が可能な 6Torr までの圧力範囲内においては、分離係数は圧力増加に伴って増加するという結果 が得られた。解析解を用いた考察により、本研究の分離係数の実験値と、解析解から推算される理論 値との相違の原因についての検討を行った。そして、その原因が同位体スクランブル反応であると仮 定した場合の、同位体選択性のない反応により生じた生成物の割合を推算した。

第3章『炭素同位体分離現象の解析モデル』では、本研究で振動励起分子および生成物中の炭素同 位体組成を計算するために用いた速度論モデルの解説を行った。本研究の速度論モデルが、既存の研 究の速度論モデルと異なる点は、電子衝突による振動励起反応、振動励起エネルギーによる電子励起 状態への遷移反応、電子衝突直接解離反応や放電管壁での表面反応により引き起こされる同位体スク ランブル反応が考慮された炭素同位体組成計算モデルであること、および同位体種が¹²C、¹³C、¹⁶O だけでなく¹⁴C、¹⁸O も考慮できる点であることを述べた。また、電子エネルギー分布を計算するため に用いた Boltzmann 方程式解法モデルについて解説を行った。電子エネルギー分布関数、平均電子エ ネルギー、電子密度を求めるために行った電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式の解法では、 一般的な 2 項近似解法を用いたことを述べ、その概要を説明した。

第4章『同位体組成の解析結果』では、第3章で説明した速度論モデルを用いて行った、振動励起 分子および反応生成物中の炭素同位体組成の数値解析結果を示した。まず、¹²C¹⁶O分子の振動温度を パラメータとした振動励起分布関数(VDF: vibrational distribution function)の解析によって、振動励起分 子に対する¹³C分離係数は、振動温度上昇にともない減少することを確認した。また、V-E反応を 考慮することで、VDFの実験値を速度論モデルによりよく再現できること、およびArの代わりにHe を希釈ガスとして用いた場合には、高い振動準位の分子がV-T反応により緩和されてしまうことを確

77

認した。次に、平均電子エネルギーをパラメータとした VDF の解析により、Maxwell 分布、Druyvesteyn 分布のどちらを用いた計算においても、平均電子エネルギーが 1.5eV 程度のとき振動励起分子割合、 振動温度が極大となり、振動励起分子に対する分離係数が極小となるという結果が得られた。低いガ ス並進温度、低い電離度のときには、振動温度が低下し、振動励起分子に対する大きい分離係数が得 られるという知見が得られた。また、本同位体分離法においては、重い同位体の初期同位体分率が増 加するにともない、その分離係数も増加するという知見が得られた。更に、換算電界をパラメータと した VDF の解析を行うために、電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式解法を行い、換算電 界、放電電流値、放電ガス組成から求めた電子エネルギー分布関数(EEDF: electron energy distribution function)、電子密度、平均電子エネルギーを用いて VDF の計算を行った。その結果、放電電流減少に ともなう分離係数増加、放電圧力増加にともなう分離係数増加という実験結果を定性的に再現するこ とができた。

PVM 反応生成物の解析結果から、PVM 反応で生成する C 原子の同位体組成は、振動励起した CO 分子中の炭素同位体組成にほぼ一致し、PVM 反応で生成する CO₂ 中の炭素同位体組成は、供給した CO 分子中の炭素同位体組成にほぼ一致することがわかった。また、PVM 反応で生成する CO₂ 中の酸 素の同位体組成は、振動励起した CO 分子中の酸素同位体組成と、供給した CO 分子中の酸素同位体 組成との平均値に一致するという結果が得られた。

最終生成物の炭素同位体組成の解析により、平均電子エネルギーまたは換算電界が増加すると、電 子衝突直接解離反応で生成する O や C 原子によって同位体スクランブル反応が加速され、最終生成 物、特にポリマー中の炭素原子に対する同位体分離係数が減少してしまうという知見が得られた。 Maxwell 分布を仮定した場合には ε_M =2.1eV、Druyvesteyn 分布を仮定した場合には ε_D =3.3eV、EEDF を Boltzmann 方程式から求めた場合には E/N を 80Td と仮定した計算により、安定生成物のうち炭素原子 に対する¹³C 分離係数の、CO/Ar=50/50、I=2mA、p=6Torr の場合の実験結果を定量的に再現できるこ とができた。CO₂中の炭素同位体組成および酸素同位体組成は、解析モデルに CO、CO2間の同位体 交換反応を加えることで再現可能であることを示した。最終生成物である C(s)に対する ¹³C 分離係数 は、平均電子エネルギーまたは換算電界を減少させれば増加するが、その場合には反応収率が減少し てしまうという結果が得られた。実際のプロセスとしては高い分離係数、高い反応収率が共に必要で あるという観点から、同位体分離に最適な換算電界の値は、E/N=40Td 程度であるという結論が得ら れた。この場合、ポリマー中の全 C 原子に対する平均値として、 13 C 分離係数 $^{13}\beta_{C}$ (final) ~ 9、反応収 率の(final) ~ 0.8%が得られることが推算された。また、解析モデルによる実験結果の再現を行った。 換算電界を実験において測定された放電電圧の実効値から求めた値よりも4倍に設定して計算を行う ことで、分離係数、反応収率の実験結果を定量的に再現できることが示された。Ar 分率を 50%以下 とした場合の分離係数減少は、計算により再現することが出来なかった。これは実験において Ar 分 率を減少させていった場合、放電が不安定なパルス状となり、デジタルマルチメータで測定された電 圧値(実効値)よりも、パルスごとの電圧の極大値がはるかに大きく、分離係数が減少されてしまった ためだと考えられる。

EEDF の差が同位体分離係数に及ぼす影響についても考察を行った。Boltzmann 方程式解法から得 られた EEDF の形状は、Ar 分率が高い場合には Druyvesteyn 分布によりよく近似されるが、CO 分率 増加に伴いその形状は複雑になり、低エネルギー領域では Druyvesteyn 分布により近く、高エネルギ ー領域では Maxwell 分布により近くなるという結果が得られた。したがって、Druyvesteyn 分布と

78

Maxwell 分布の2つの分布を用いて、CO/Ar グロー放電中の反応過程の近似計算を行うことは、十分 妥当であることが確認できた。また、EEDFの差によるVDFの計算結果への影響はあまり大きくない という結果が得られた。これは、振動励起断面積が分布する低エネルギー領域においては、Maxwell 分布、Druyvesteyn 分布、Boltzmann 方程式より求めた分布、3つの分布の差が小さいためであること がわかった。したがって、振動励起分子に対する分離係数にも EEDFの差はあまり影響しないという 結果が得られた。しかし、その衝突断面積が高い電子エネルギー領域に分布している電子衝突直接解 離反応に対しては、EEDFの差は大きいため、解離反応により誘発される同位体スクランブル反応に 差を生じ、最終生成物の分離係数には EEDFの差が大きく影響を及ぼすことがわかった。

最後に¹⁴C 分離係数の推算を行った。その結果、本同位体分離法においては、¹³C と¹⁴C の分離係数 の間に¹⁴ $\beta_{CO2(s)} \ge 2.2 \times {}^{13}\beta_{CO2(s)} - 1.2$ なる関係式が成立しているという結果が得られた。この関係式と¹³C 分離係数の実験値から、¹⁴C 分離係数を推算できる可能性を示した。そして、本実験において¹³C 最大分離係数 2.31 が得られた放電条件の場合、¹⁴C 分離係数 3.9 が得られることを推算した。

以上、結論をまとめると次のようになる。まず、実験的研究から得られた結論を以下に示す。

- 本同位体分離法では安定な最終生成物として CO₂ と O/C モル比 0.35±0.05 のポリマーが得られる。 どちらの生成物にも¹³C が濃縮されるが、ポリマーに対する濃縮度がはるかに高い。また、CO₂ 中には¹⁸O も濃縮される。分離係数の最大値として、ポリマー中の¹³C/¹²C に対して 2.31、CO₂ 中の¹³C/¹²C に対して 1.14、CO₂ 中の¹⁸O/¹⁶O に対して 1.35 が本実験において得られた。
- (2) 放電電流を減少させた場合、反応収率は低下してしまうが分離係数は飛躍的に増加する。
- (3) Ar をプラズマ中に添加した場合、約 50%の添加率のとき分離係数が極大となる。反応収率の Ar モル分率に対する依存性は小さい。
- (4)滞留時間を長くした場合、分離係数は減少するがその変化率は非常に小さい。一方、反応収率は 滞留時間にほぼ比例して単調増加する。したがって、滞留時間を長くすることで高い分離係数、 高い反応収率を共に得ることが可能である。
- (5) 放電圧力を増加させた場合、安定にグロー放電プラズマ生成が可能な圧力範囲内においては、分離係数は単調増加する。反応収率は分離係数が有意な値となる圧力値までは急激に減少するが、 それ以上の圧力値ではほぼ一定である。

次に、数値計算モデルを用いた理論的研究から得られた結果を以下に示す。

- (1) 低いガス並進温度、低い電離度のとき振動温度が低下し、振動励起した CO 分子中に重い同位体 が濃縮される。
- (2)¹³C または¹⁴C 初期同位体分率増加にともない、同位体分離係数が増加する。

- (3) PVM 反応で生成する C 原子の同位体組成は、振動励起した CO 分子中の炭素同位体組成にほぼ一 致し、PVM 反応で生成する CO₂中の炭素同位体組成は、供給した CO 分子中の炭素同位体組成に ほぼ一致する。また PVM 反応で生成する CO₂中の酸素の同位体組成は、振動励起した CO 分子 中の酸素同位体組成と、供給した CO 分子中の酸素同位体組成との平均値にほぼ等しい。
- (4) 換算電界を増加させていくと、電子衝突直接解離反応の速度が増加し、生成した O 原子および C 原子により同位体スクランブル反応が加速され、最終生成物中の濃縮度が弱められてしまう。
- (5) 換算電界を実験において測定された放電電圧の実効値から求めた値よりも4倍に設定して計算を 行うことで、本研究で作成した速度論モデルは、析出したポリマー中の炭素原子に対する¹³C分 離係数、反応収率実験値の放電電流・放電圧力・滞留時間依存性を Ar 分率 50%以上の場合定量 的に再現することができた。
- (6) 実際のプロセスとしては高い分離係数、高い反応収率が共に必要であるという観点から、同位体 分離に最適な放電条件は Ar 分率 50%、放電電流値 2mA、換算電界値 *E/N*=40Td 程度である。こ の場合、ポリマー中の全C原子に対する平均値として¹³C分離係数¹³β_C(final) <u>~</u>9、反応収率θ_C(final) <u>~</u>0.8%が滞留時間 1.0 s の実験に対して得られると推算される。
- (7) Boltzmann 方程式解法から得られた EEDF の形状は、Ar 分率が高い場合には Druyvesteyn 分布によ りよく近似されるが、CO 分率増加にともないその形状は複雑になり、低エネルギー領域では Druyvesteyn 分布に近く、高エネルギー領域では Maxwell 分布に近くなる。したがって、Druyvesteyn 分布と Maxwell 分布の 2 つの分布を用いて、CO/Ar グロー放電中の反応過程の近似計算を行うこ とは妥当である。
- (8) 振動励起反応の断面積が分布する低電子エネルギー領域においては、Boltzmann 方程式解法によ り得られた電子エネルギー分布と、Maxwell分布、Druyvesteyn分布との間の差が小さいため、振 動励起分子に対する分離係数には、電子エネルギー分布の差はあまり影響しない。しかし、電子 衝突直接解離反応断面積が分布している高い電子エネルギー領域においては、電子エネルギー分 布の差が大きいので、解離反応により誘発される同位体スクランブル反応に差を生じ、最終生成 物の分離係数には電子エネルギー分布の差が大きく影響を及ぼす。
- (9)本同位体分離法を¹⁴C 分離に用いた場合、¹⁴C 分離係数は¹³C 分離係数よりも大きくなる。¹³C と ¹⁴C の分離係数の間には、関係式¹⁴ $\beta_{CO2(s)} \ge 2.2 \times {}^{13}\beta_{CO2(s)} - 1.2$ が成立していたので、この関係式と ¹³C 分離係数の実験値とから¹⁴C 分離係数を推算することが可能である。

参考文献

- 1) 岩倉哲男, "原子力施設からの¹⁴C", 日本原子力学会誌, 35[10], 874 (1993).
- T. Sakurai, T. Yagi, A. Takahashi, "A method of decomposing carbon dioxide for fixation of carbon-14," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35**[1], 76 (1998).
- 3) T. Fukumatsu, K. Munakata, K, Tanaka, S. Yamatsuki, M. Nishikawa, "Removal of carbon dioxide in reprocessing spent nuclear fuel off gas by adsorption," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**[5], 662 (1999).
- NCRP report No. 81, "Carbon-14 in the environment," National Council on Radiation Protection and Measurements (1985).
- 5) 小山昭夫,西牧研壮,"核燃料サイクル起源の¹⁴C発生量及びその放射線影響",環境衛生工学研 究,**7**[3],183 (1993).
- 6) J.R. Costes, C.de Tassigny, H. Vidal, "Conditioning of graphite bricks from dismantled gas-cooled reactors for disposal," *Waste Management*, **10**, 297 (1990).
- 7) 藤井靖彦,山本一良,他,"広がる安定同位体の利用",日本原子力学会誌,35[11],952 (1993).
- 8) I.A. Semiokhin, "Chemical methods of stable isotope separation," *J. Radioanal. Nucl. Chem*, **205**[2], 201 (1996).
- H. Spicer, "Methods for separating stable isotopes," Proc. Int. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment, Tokyo, Japan, 91 (1992).
- 10) M. Chiba, Y. Fujioka, T Murata, *et al.*, "Laser isotope enrichment of carbon isotopes," *Proc. Int. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment*, Tokyo, Japan, 239 (1992).
- 11) V. Avona and H. Spicer, "Separation and application of stable isotopes for elucidation of reaction mechanism," *American Lab.*, April, 106 (1987).
- 12) 西口豊, "メタン低温精密蒸留による炭素の同位体の分離",日本エネルギー学会誌, 71[4], 236 (1992).
- 13) M. Benedict, T.H. Pigford, H.W. Levi, *Nuclear chemical engineering*, McGraw-Hill, New York, 643 (1981).
- 14) 鈴木正昭,赤塚洋, Ezoubchenko A.N.,他,"プラズマを利用した同位体分離",プラズマ・核融合
 学会誌,74[3],217 (1998).
- 15) M.W. Grossman, T.A. Shepp, "Plasma isotope separation methods," *IEEE Trans. Plasma Science*, **19**[6], 1114 (1991).
- 16) 中根良平 ," 同位体分離の最近の進歩 化学交換法およびプラズマ分離法によるウラン濃縮とトリ チウムの分離 ",応用物理,49[8],754 (1980).
- 17) M. Capitelli, Nonequilibrium Vibrational Kinetics, Springer, Berlin, 271 (1986).
- 18) I.A. Semiokhin, V.K. Korovkin, G.M. Panchenkov, Kh.S. Bakhchevanski, "Isotope effects in the dissociation of carbon dioxide in an electric glow discharge," *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**[8], 1123 (1964).
- 19) S.N. Andreev, A.A. Mazurenko, M.A. Kerimkulov, V.N. Ochkin, *et al.*, "Isotope effects in the dissociation of carbon dioxide in nonequilibrium gas-discharge plasmas," *Techs. Phys*, **39**[5], 466 (1994).

- 20) T.J. Manuccia and C.E. Geosling, "Deuterium isotope enrichment in methane-hydrogen mixtures subjected to a low-temperature glow discharge," *Appl. Phys. Lett.*, **31**[9], 575 (1977).
- 21) E.S.Y. Hsu and T.J. Manuccia, "Carbon isotope enrichment by retention of isotopic excitation selectivity in VV ladder climbing collisions," *Chem. Phys. Lett.*, **76**[1], 16 (1980).
- W.L. Nighan, "Electron energy distribution and collision rates in electrically excited N₂, CO, and CO₂," *Sov. Phys. Dokl.*, **25**[11], 925 (1980).
- 23) S.O. Macheret, V.D. Rusanov, A.A. Fridman, G.V. Sholin, "Isotope effect in the kinetics of nonequilibrium plasmochemical reactions," *Phys. Rev. A*, **2**[5], 1989 (1970).
- 24) M.A. Kerimkulov, V.N. Ochkin, S.Yu. Savinov *et al.*, "Observation of an inverse isotope effect in the plasma-chemical decomposition of carbon dioxide," *JETP Lett.*, **54**, 208 (1991).
- 25) N.M. Gorshnov, G.E. Zotin, A.I. Karchevsky, A.T. Peshkov, "Investigation of isotope effects at CO₂ molecules dissociation in microwave and glow discharge," *Proc. 3rd All-Russian Int. Sci. Conf. on Phys. Chem. Proc. Selection of Atoms and Molecules*, 33 (1998).
- 26) M. Suzuki, S. Mori, N. Matsumoto, H. Akatsuka, "Effect of nonequilibrium degree on separation factor in carbon isotope separation by CO₂ microwave discharge," *Proc. 4th All-Russian Int. Sci. Conf. on Phys. Chem. Proc. Selection of Atoms and Molecules*, Zvenigorod, Russia, Oct. 4-8, 1999, p. 205 (1999).
- 27) 日本化学会編,化学総説 No. 23 同位体の化学,学会出版センター,65 (1979).
- 28) E.M. Belenov, E.P. Markin, A.N. Oraevskii, V.I. Romanenko, "Isotope separation by infrared laser radiation," *JETP Lett.*, **18**, 116 (1973).
- 29) C.E. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm, "Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions," *J. Chem. Phys.*, **48**[4], 1798 (1968).
- 30) E. Ploenjes, I. Adamovich, V.V. Subramaniam, J.W. Rich, "Isotope separation in optically pumped Thomson discharges," *AIAA Paper* 98-0993, Jan. (1998).
- 31) N.G. Basov, E.M. Belenov, L.K. Gavrilina, V.A. Isakov, E.P. Markin, A.N. Oraevskii, V.I. Romanenko, N.B. Ferapontov, "Isotope separation in chemical reactions occurring under thermodynamic nonequilibrium conditions," *JETP Lett.*, **19**[6], 190 (1974).
- 32) T.J. Manuccia and M.D. Clark, "Enrichment of ¹⁵N by chemical reactions in a glow discharge at 77K," *Appl. Phys. Lett.*, **28**[7], 372 (1976).
- 33) T.G. Abzianidze, A.B. Andryushchenko, A.B. Bakhtadze, *et al.*, "Distribution of nitrogen and carbon isotopes in a gas discharge," *Stable Isotopes in the Life Sciences*, IAEA, Vienna, 69 (1977), [in Russian].
- 34) R. Farrenq, C. Rossetti, G. Guelachvili, W. Urban, "Experimental rovibrational populations of CO up to v = 40 from Doppler-limited fourier spectra of the sequences $\Delta v = 1$, 2, and 3 emitted by a laser type source," *Chem. Phys.*, **92**, 389 (1985).
- 35) N.G. Basov, E.M. Belenov, L.K. Gavrilina, V.A. Isakov, E.P. Markin, A.N. Oraevskii, *et al.*, "Isotope separation in laser-stimulated chemical reactions," *JETP Lett.*, **20**[9], 277 (1974).
- 36) J.W. Rich and R.C. Bergman, "C₂ and CN formation by optical pumping of CO/Ar and CO/N₂/Ar mixtures at room temperature," *Chem. Phys.*, **44**, 53 (1979).

- 37) R.C. Bergman, G.F. Homicz, J.W. Rich, G.L. Wolk, "¹³C and ¹⁸O isotope enrichment by vibrational energy exchange pumping of CO," *J. Chem. Phys.*, **78**[3], 1281 (1983).
- 38) V.M. Akulintsev, N.M. Gorshunov, S.E. Kupriyanov, Yu.P. Neshchimenko, A.A. Perov, A.N. Stepanov,
 "Isotopic composition of the oxides of nitrogen obtained in a supersonic air flow," *High Energy Chem.*, 12, 461 (1978).
- 39) V.M. Akulintsev, N.M. Gorshunov, Yu.P. Neshchimenko, A.N. Shikanov, "Isotopic separation in nonequilibrium chemically reacting supersonic flows," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **29**[8], 918 (1984).
- 40) V.I. Dolinina, A.N. Oraevskii, F.F. Suckhov, *et al.*, "Isotopic composition of vibrationally excited nitrogen and carbon monoxide molecules," *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, **23**[5], 574(1978).
- 41) V.M. Akulintsev, N.M. Gorshunov, Yu.P. Neshchimenko, "Calculation of isotope separation parameters in the oxidation of vibrationally excited nitrogen molecules in an air flow," *High Energy Chem.*, **13**, 441 (1979).
- 42) V.M. Akulintsev, N.M. Gorshunov, Yu.P. Neshchimenko, "Separation of carbon isotopes in the products of nonequilibrium chemical reaction between vibrationally excited molecules of CO," *High Energy Chem.*, 16, 67 (1982).
- 43) D.F. McLaughlin and W.H. Christiansen, "Isotope separation and yield calculations for vibrationally enhanced oxidation of nitrogen," *J. Chem. Phys.*, **84**[5], 2643 (1986).
- 44) R. Farrenq, C. Rossetti, G. Guelachvili, W. Urban, "Vibrational distribution functions in a mixture of excited isotopic CO molecules," *Chem. Phys.*, **92**, 401 (1985).
- 45) B.F. Gordiets and Sh.S. Mamedov, "Isotope separation in chemical reactions of vibrationally excited molecules," *Sov. J. Quantum Electron.*, **5**[9], 1082 (1975).
- 46) A.I. Maksimov, L.S. Polak, A.F. Sergienko, D.I. Slovetskii, "Investigation on the stable products formed in a glow discharge in carbon monoxide," *High Energy Chem.*, **13**, 136 (1979).
- 47) L.C. Brown and A.T. Bell, "Kinetics of the oxidation of carbon monoxide and the decomposition of carbon dioxide in a radiofrequency electric discharge. I. Experimental Results," *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **13**[3], 203 (1974).
- 48) E.P. Perman, "The decomposition of ozone by heat," Proc. Roy. Soc., A, 80, 353 (1908).
- 49) A.R. Blake and A.F. Hyde, "Carbon suboxide polymers, part 2; Pyrolysis of thermal polymers," *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1775 (1964).
- 50) Y. Kaufman, P. Avivi, F. Dothan, H. Karen, J. Malinowitz, "Ion clusters in He-CO and Ar-CO glow discharges," *J. Chem. Phys.*, **72**[4], 2606 (1980).
- 51) O. Dunn, P. Harteck, S. Dondes, "Isotope enrichment of carbon-13 and oxygen-18 in the ultraviolet photolysis of carbon monoxide," *J. Phys. Chem.*, **77**[7], 878 (1973).
- 52) A.C. Vikis, "Reactions of electronically excited ¹³C¹⁶O and ¹²C¹⁸O molecules with ground state CO," J. *Photochem.*, **19**, 1 (1982).
- 53) S. Mori, H. Akatsuka, M. Suzuki, "Carbon and oxygen isotope separation by plasma chemical reactions in carbon monoxide glow discharge," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **38**[10], 850 (2001).

- 54) M. Capitelli, Nonequilibrium Vibrational Kinetics, Springer, Berlin, 5 (1986).
- 55) P.I. Porshnev, H. Wallaart, M.Y. Perrin, J.P. Martin, "Modeling of optical pumping experiments in CO: II. Steady conditions," *Chem. Phys.*, **222**, 289 (1997).
- 56) C. Gorse, M. Cacciatore, M. Capitelli, "Kinetics processes in non-equilibrium carbon monoxide discharges. I. Vibrational kinetics and dissociation rates," *Chem. Phys.*, 85, 165 (1984).
- 57) R.L. Deleon and J.W. Rich, "Vibrational energy exchange rates in carbon monoxide," *Chem. Phys.*, **107**, 283 (1986).
- 58) C. Flament, T. George, K.A. Meister, *et al.*, "Nonequilibrium vibrational kinetics of carbon monoxide at high translational mode temperatures," *Chem. Phys.*, **163**, 241 (1992).
- 59) C. Gorce, S.de Benedictis, M. Cacciatore, *et al.*, "Vibrational distributions and dissociation rates of carbon monoxide in CO-He radio frequency discharges: A comparison between theoretical and experimental results," *Gazz. Chim. Ital.*, **113**, 615 (1983).
- 60) S.de Benedictis, M. Capitelli, F. Cramarossa, *et al.*, "Vibrational kinetics in liquid nitrogen cooled 5% CO-He radio-frequency discharges," *Opt. Commun.*, **47**[2], 107 (1983).
- S.de. Benedictis, C. Gorse, M. Cacciatore, M. Capitelli, F. Cramarossa, R. d'Agostino, E. Molinari, "Vibrational kinetics in He–CO reacting discharges," *Chem. Phys. Lett.*, **96**[6], 674 (1983).
- 62) C. Gorse, G.D. Billing, M. Cacciatore, M. Capitelli, S.de. Benedictis, "Non-equilibrium vibrational kinetics of CO pumped by vibrationally excited nitrogen molecules: General theoretical considerations," *Chem. Phys.*, **111**, 351 (1987).
- 63) J.W. Rich, "Kinetic modeling of the high-power carbon monoxide laser," J. Appl. Phys., **42**[7], 2719 (1971).
- 64) S.D. Rockwood, J.E. Brau, W.A. Proctor, G.H. Canavan, "Time-dependent calculation of carbon monoxide laser kinetics," *IEEE J. Quantum Electron*, 9[1], 120 (1973).
- 65) A.I. Maksimov, L.S. Polak, A.F. Sergienko, D.I. Slovetskii, "Mechanism of the formation of CO₂ molecules in a glow discharge in carbon monoxide," *High Energy Chem.*, **13**, 311 (1979).
- 66) J.E. Land, "Electron scattering cross sections for momentum transfer and inelastic excitation in carbon monoxide," *J. Appl. Phys.*, **49**[12], 5716 (1978).
- 67) L.S. Frost and A.V. Phelps, "Momentum-transfer cross sections for slow electrons in He, Ar, Kr, and Xe from transport coefficients," *Phys.Rev.*, **136**[6A], A1538 (1964).
- 68) H. Ehrhardt, L. Langhans, F. Linder, H.S. Taylor, "Resonance scattering of slow electrons from H₂ and CO angular distributions," *Phys. Rev.* 173, A222 (1968).
- 69) A.A. Mikhailov and V.A. Pivovar, "Rate constants for stepwise electron-impact excitation of nitrogen vibrational levels," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **20**[5], 668 (1976).
- 70) M. Cacciatore and G.D. Billing, "Semiclassical calculation of VV and VT rate coefficients in CO," Chem. Phys, **58**, 395 (1981).
- 71) M. Capitelli, Nonequilibrium Vibrational Kinetics, Springer, Berlin, 85 (1986).
- 72) H. Dunnwald, E. Siegel, W. Urban, et al., "Anharmonic vibration-vibration pumping in nitric oxide by

resonant IR-laser irradiation," Chem. Phys., 94, 195 (1985).

- 73) M. Capitelli, Plasma Kinetics in Atmospheric Pressure, Springer, Berlin (2000).
- 74) K.M. d'Amico and A.L.S. Smith, "Mechanism and rate of loss of CO in glow discharges in CO, CO–He and CO–N₂–He," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **10**, 261 (1977).
- 75) V.I. Volchenok, N.P. Egorov, V.N. Komarov, S.E. Kupriyanov, V.N. Ochkin, N.N. Sobolev, E.A. Truvacheev, "Chemical composition of the plasma in a CO laser at room temperature," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **21**[12], 1500 (1976).
- 76) E.R. Fisher and A.J. Lightman, "CO vibrational distribution in the presence of oxygen," J. Appl. Phys., 49[2], 530 (1978).
- 77) L.S. Polak and Yu.A. Lebedev, Plasma Chemistry, Cambridge International Science, Cambridge (1998).
- 78) H. Ito, K. Teii, H. Funakoshi, M. Hori, T. Goto, M. Ito, T. Takeo, "Loss kinetics of carbon atoms in low-pressure high density plasmas," *J. Appl. Phys.*, **88**[8], 4537 (2000).
- 79) D. Husain and L.J. Kirsch, "Reaction of atomic carbon $C(2^{3}P_{J})$ by kinetic absorption spectroscopy in the vacuum ultra-violet," *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2025(1971).
- 80) E.E. Ivanov, Yu.Z. Ionikh, N.P. Penkin, N.V. Chernysheva, "Formation of CO₂ in an He–CO discharge and rate constant of the reaction of CO* + CO
 CO₂ + C," Sov. J. Chem. Phys., 7[12], 2989 (1991).
- 81) A.I. Maksimov, V.I. Svettsov, V.F. Sokolov, T.A. Bezzubenko, "Measurement of the dissociation sections of carbon monoxide and nitric oxide on electron impact," *High. Energ. Chem.*, **4**, 492 (1970).
- L.S. Polak and D.I. Slovetsky, "Electron impact induced electronic excitation and molecular dissociation," *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8, 257 (1976).
- 83) R.S. Freund, "Dissociation of CO₂ by electron impact with the formation of metastable CO($a^{3}\Pi$) and O(${}^{5}S$)," *J. Chem. Phys.*, **55**[7], 3569 (1971).
- 84) P.C. Cosby, "Electron-impact dissociation of oxygen," J. Chem. Phys., 98[12], 9560 (1993).
- 85) L. Magne, H. Coitout, G. Cernogora, G. Gousset, "Atomic oxygen recombination at the wall in a time afterglow," J. Phys. III France, 3, 1871 (1993).
- 86) J.E. Morgan and H.I. Schiff, "Diffusion coefficients of O and N atoms in inert gases," *Can. J. Chem.*, 42, 2300 (1964).
- 87) W. Choi and M.T. Leu, "Kinetics of the heterogeneous reaction CO + O CO_2 on inorganic oxide and water ice surfaces: Implications for the Martian atmosphere," *Geophys. Res. Lett.*, **24**[23], 2957 (1997).
- 88) E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," *Ind. Eng. Chem.*, **58**[5], 19 (1966).
- 89) M.J. Weida, J.M. Sperhac, D.J. Nesbitt, "Sublimation dynamics of CO₂ thin films: A high resolution diode laser study of quantum state resolved sticking coefficients," *J. Chem. Phys.*, **105**[2], 749 (1996).
- 90) A. Bergeat, T. Calvo, G. Dorthe, J.C. Loison, "Fast-flow study of the C + NO and C + O₂ reactions," *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 7 (1999).
- 91) 技術資料「燃焼に伴う環境汚染物質の挙動」出版分科会/編、燃焼に伴う環境汚染物質の生体機構 と抑制法、日本機械学会、3(1980)

- 92) L.C. Brown and A.T. Bell, "Kinetics of the oxidation of carbon monoxide and the decomposition of carbon dioxide in a radiofrequency electric discharge. II. Theoretical interpretation," *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 13[3], 210 (1974).
- 93) D.E. Jensen and G.A. Jones, "Reaction rate coefficients for flame calculations," *Comb.* and *Flame*, **32**, 1 (1978).
- 94) V.E. Golant, A.P. Zhilinsky, I.E. Sakharov, *Fundamentals of plasma physics*, John Wiley and Sons, New York (1980).
- 95) R. Winkler, H. Deutsch, J. Wilhelm, C. Wilke, "Electron Kinetics of Weakly Ionized HF Plasmas. I. Direct Treatment and Fourier Expansion," *Beitr. Plasmaphys.*, **24**, 285 (1984).
- 96) R. Winkler, H. Deutsch, J. Wilhelm, C. Wilke, "Electron Kinetics of Weakly Ionized HF Plasmas. II. Decoupling in the Fourier hierarchy and simplified kinetics at higher frequencies," *Beitr. Plasmaphys.*, 24, 303 (1984).
- 97) R. Winkler, M. Capitelli, M. Dilonardo, C. Gorse, J. Wilhelm, "Electron kinetics of weakly ionized collision-dominated RF plasmas in CO," *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **6**[4], 437 (1986).
- 98) M. Capitelli, C. Gorse, R. Winkler, J. Wilhelm, "On the modulation of electron energy distribution function in radiofrequency SiH₄, SiH₄-H₂ bulk plasmas," *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, 8[4], 399 (1988).
- 99) http://jilaweb.colorado.edu/www/research/colldata.html
- 100) J.W. Rich, R.C. Bergman, M.J. Williams, "Measurement of kinetic rates for carbon monoxide lasers," *Gas-flow and chemical lasers*, Hemisphere, New York, 181 (1979).
- 101) L.B. Loeb, Basic Processes of Gaseous Electronics, University of California Press, Berkeley, 269 (1955).
- 102) J.P. Martin, M.Y. Perrin, P.I. Porshnev, "CO₂ formation in an optically excited V–V up-pumped CO flow," *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 283 (2000).
- 103) V.D. Rusanov, A.A. Fridman, S.V. Sholin, "The effect of non-Boltzmann population of vibrationally excited states on the carbon reduction in a nonequilibrium plasma," *Sov. Phys. Kokl.*, **22**[12], 757 (1977).
- 104) T.G. Slanger, B. J. Wood, G.Black, "Kinetics of $O({}^{3}P) + CO + M$ recombination," J. Chem. Phys., 57[1], 233 (1972).
- 105) M. Shibata, N. Nakano, T. Makabe, "Effect of $O_2(a^1\Delta_g)$ on plasma structures in oxygen radio frequency discharges," *J. Appl. Phys.*, **80**[11], 6142 (1996).
- 106) D. Rapp and D.D. Briglia, "Total cross section for ionization and attachment in gases by electron impact. II. Negative-ion formation," *J. Chem. Phys.*, 43[5], 1480 (1965).
- 107) G. Denifl, D. Muigg, A. Stamatovic, T.D. Mark, "Dissociation electron attachment to CO and NO: the O⁻ production threshold revisited,"*Chem. Phys. Lett.*, **288**, 105 (1998).
- 108) M. Cacciatore and G.D. Billing, "Isotope separation by V–V pumping in CO," *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 99 (1985).
- 109) U. Schmailzl, M. Capitelli, "Nonequilibrium dissociation of CO induced by electron vibration and IR-laser pumping," *Chem. Phys.*, **41**, 143 (1979).

付録 A PVM 反応の同位体分岐率

PVM 反応(3.32)の活性化エネルギーは約 6eV である¹⁷⁾。したがって、PVM 反応は CO 分子同士が 衝突し、両者の振動量子数の和が約 27 に達していた場合にのみ起こると考えられる。このことを利 用すれば、以下に示すように PVM 反応の同位体分岐率を大雑把に見積もることができる。

まず、CO分子をその振動量子数に応じて次のように二つのグループに分割する。

$${}^{12}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O}(v=0-13) = \mathrm{CO} \quad , \tag{A1}$$

$${}^{12}\mathrm{C}{}^{16}\mathrm{O}(v \ge 14) = \mathrm{CO}^* \quad , \tag{A2}$$

$${}^{12}C^{18}O(v=0-13) = C\emptyset , \qquad (A3)$$

$$^{12}C^{18}O(v \ge 14) = C\emptyset^*$$
 (A4)

これら分割された分子を用いると、PVM反応は以下の2つのSetに分類することができる。

Set 1: (衝突分子の片方のみが励起されている場合)

- $CO*+CO \rightarrow C+OCO$, (A5)
- $CO * + C\emptyset \rightarrow C + OC\emptyset$, (A6)
- $CO * + CO \rightarrow C + OCO$, (A7)
- $CO^* + CO \rightarrow C + OCO$ (A8)

Set 2: (衝突分子の両方が共に励起されている場合)

$$CO^* + CO^* \to C + OCO \quad , \tag{A9}$$

 $\operatorname{CO}^* + \operatorname{CO}^* \to \operatorname{C} + \operatorname{OCO}^{}$, (A10)

$$CO^* + CO^* \to C + OCO \qquad . \tag{A11}$$

同じ Set 内の反応では速度定数に同位体間で差が無いと仮定すれば、PVM 反応によって生成する CO₂ 中の¹⁸Oの¹⁶O に対する相対比は次のように求まる。

$$(\emptyset/\mathcal{O})_{\mathrm{CO2(PVM)}} = \frac{\mathcal{OC}\emptyset + 2\emptyset\mathcal{C}\emptyset + \emptyset\mathcal{C}\mathcal{O}}{\mathcal{OC}\emptyset + 2\mathcal{OC}\mathcal{O} + \emptyset\mathcal{C}\mathcal{O}} \approx \frac{\mathcal{OC}\emptyset + \emptyset\mathcal{C}\mathcal{O}}{2\mathcal{OC}\mathcal{O}}$$

$$= \frac{2(k_1\mathcal{C}\mathcal{O} * \cdot \mathcal{C}\emptyset + k_1\mathcal{C}\emptyset * \cdot \mathcal{C}\mathcal{O} + k_2\mathcal{C}\mathcal{O} * \cdot \mathcal{C}\emptyset *)}{2(2k_1\mathcal{C}\mathcal{O} * \cdot \mathcal{C}\mathcal{O} + k_2\mathcal{C}\mathcal{O} * \cdot \mathcal{C}\mathcal{O} *)} ,$$
(A12)

*k*₁、*k*₂はそれぞれSet 1、Set 2の反応速度定数である。ここで*R*=CØ/CO, *R**=CØ*/CO*, *q*=CO*/CO, *a*=*k*₁/*k*₂, とおけば、式(A12)は以下のようになる。

$$(\emptyset/O)_{CO2(PVM)} = \frac{(R^* + R)}{2} + \frac{1}{2a/q+1} \frac{(R^* - R)}{2} \quad . \tag{A13}$$

同様に、¹³C¹⁶O分子を2つの状態、¹³C¹⁶O(v = 0-13) = O(v = 14) = O(

Set 3:

$$CO * + CO \quad \xrightarrow{k_1} C + OCO \quad , \tag{A14}$$

$$\operatorname{CO}^* + \operatorname{CO} \left\{ \begin{array}{c} \underline{xk_1} \\ (1-x)k_1 \end{array} \right\} \xrightarrow{} \operatorname{C}^* + \operatorname{OCO}^* , \qquad (A15a)$$

$$\left(\underbrace{(1-x)k_1}{\longrightarrow} \mathcal{C} + \text{OCO} \right), \tag{A15b}$$

$$\mathbb{C}O^* + CO \begin{cases} \xrightarrow{xk_1} \mathbb{C} + OCO &, \\ (A16a) \end{cases}$$

$$(A16a)$$

$$(A16b)$$

$$(\longrightarrow C + OCO , \qquad (A100)$$

$$\mathbb{C}O^* + \mathbb{C}O \qquad \xrightarrow{\kappa_1} \mathbb{C} + O\mathbb{C}O \qquad (A17)$$

Set 4:

$$CO^* + CO^* \xrightarrow{k_2} C + OCO \quad , \tag{A18}$$

$$\operatorname{CO}^* + \operatorname{CO}^* \left\{ \xrightarrow{yk_2} \operatorname{C}^* + \operatorname{OCO}^*, (A19a) \right\}$$

$$(\xrightarrow{(1-y)\kappa_2} C + OCO), \qquad (A19b)$$

$$\mathcal{C}O^* + \mathcal{C}O^* \xrightarrow{k_2} \mathcal{C} + O\mathcal{C}O \quad . \tag{A20}$$

ここで x, y は PVM 反応の炭素同位体分岐率である。PVM 反応によって生成する CO₂ と C の中の ¹²C に対する ¹³C の相対比は以下のように求まる。

$$(\mathbb{C}/C)_{CO2(PVM)} = O\mathbb{C}O/OCO$$

= $\frac{2xaR + 2(1-x)aR^* + 2aR^*R + 2(1-y)qR^* + R^*R^*q}{2a + 2(1-x)aR + 2xaR^* + q + 2yqR^*}$, (A21)

$$(\mathbb{C}/C)_{C(PVM)} = \mathbb{C}/C$$

= $\frac{2(1-x)aR + 2xaR^* + 2aR^*R + 2yqR^* + R^*R^*q}{2a + 2xaR + 2(1-x)aR^* + q + 2(1-y)qR^*}$, (A22)

ここで *x* = 1 (本文参照)、*y* = 1/2(この仮定は同位体間で VDF に相違が無い場合にのみ正しい)と仮定 すれば、(A21)、(A22)は以下のようになる,

$$(\mathbb{C}/C)_{CO2(PVM)} = R + \frac{1}{2a/q+1}(R^* - R)$$
, (A23)

$$\left(\mathbb{C}/\mathrm{C}\right)_{\mathrm{C}(\mathrm{PVM})} = R^{*} \quad . \tag{A24}$$

結局、式(A13, A23, A24)から、 β(PVM)と β(VDF)の間に以下の関係を導くことができる。

$${}^{18}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) = \frac{{}^{18}\beta(\rm VDF) + 1}{2} + \frac{1}{2\,a/q+1}\frac{{}^{18}\beta(\rm VDF) - 1}{2} \quad , \tag{A25}$$

$${}^{13}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) = 1 + \frac{1}{2a/q+1} \left({}^{13}\beta(\rm VDF) - 1 \right) , \qquad (A26)$$

$$^{13}\beta_{\rm C}({\rm PVM}) = {}^{13}\beta({\rm VDF})$$
 , (A27)

更に q/a 1 と仮定すれば、式(A25)、(A26)は以下のように簡単化される。

$$^{18}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) \simeq (^{18}\beta(\rm VDF) + 1)/2$$
, (A28)

$$^{13}\beta_{\rm CO2}(\rm PVM) \simeq 1$$
 . (A29)

しかしながら、*q/a* 1 は常に成り立つとは限らない。そして明らかに *a*=*k*₁/*k*₂<1 と考えられる。特に、 強い励起状態においては *q*=CO*/CO は比較的大きな値となるため、(A28)、(A29)式の左辺はやや右辺 よりも大きくなる。実際、Farreng らの分光測定においては *q*<u>~</u>0.024 が得られている³⁴⁾。

付録 B 分離係数の解析解

本同位体分離手法は異種同位体間の振動エネルギー交換反応に生じる静的同位体効果(平衡状態に 生じる同位体効果)の結果として振動励起状態に差を生じた同位体種の反応速度が変化を受ける現象 を利用している。したがって、同位体種間の振動エネルギー交換反応における平衡状態を求めること で、反応生成物に対する同位体分離係数の最大値を推算することができる。

まず、1組の振動準位間の振動エネルギー交換反応に生じる同位体効果は平衡定数を用いて次のように表される。

$${}^{12}\operatorname{CO}(v) + {}^{13}\operatorname{CO}(v-1) \xrightarrow{\longrightarrow} {}^{12}\operatorname{CO}(v-1) + {}^{13}\operatorname{CO}(v)$$
(B1)

$$^{13-12}K(v) = \left\{ \frac{{}^{13}\operatorname{CO}(v)}{{}^{12}\operatorname{CO}(v)} \frac{{}^{12}\operatorname{CO}(v-1)}{{}^{13}\operatorname{CO}(v-1)} \right\} = \exp\left(-\frac{\Delta^{13}E(v) - \Delta^{12}E(v)}{kT}\right)$$
(B2)

ここで、 $E(v) = v[1-x_e(v+1)]\omega_e$ 、 $\Delta E(v+1) = E(v+1) - E(v) = [\omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e]$ である。ゆえに、

$${}^{13-12}K(v) = \exp\left(\frac{{}^{12}\omega_e - {}^{13}\omega_e}{kT} - 2v\frac{{}^{12}\omega_e {}^{12}x_e - {}^{13}\omega_e {}^{13}x_e}{kT}\right)$$
(B3)

平衡定数 ¹³⁻¹²*K*(*v*+1)は振動準位 *v*=1 のとき最大値をとり、*v*=0, *T*=100K のとき ¹²C¹⁶O-¹³C¹⁶O 系に対して 1.97、 ¹²C¹⁶O-¹⁴C¹⁶O 系に対して 3.56、 ¹²C¹⁶O-¹²C¹⁸O 系に対して 2.08 となる。

¹³CO(v)の濃度は¹²CO(v-1)、¹²CO(v)、¹²CO(v+1)との間の振動エネルギー交換反応によって決定されると仮定した場合には、v準位での分離係数¹³ β (v) = [¹³CO(v)/¹³CO]/[¹²CO(v)/¹²CO]と平衡定数の間には次の関係が成り立つ。

$$= \begin{cases} \frac{^{13}\text{CO}(v)}{^{12}\text{CO}(v)} \frac{^{12}\text{CO}(v-1)}{^{13}\text{CO}(v-1)} \int \left(\frac{^{13}\text{CO}(v-1)}{^{12}\text{CO}(v-1)} \frac{^{12}\text{CO}(v-2)}{^{13}\text{CO}(v-2)} \right) \cdots \left(\frac{^{13}\text{CO}(1)}{^{12}\text{CO}(1)} \frac{^{12}\text{CO}(0)}{^{13}\text{CO}(0)} \right) \\ = \frac{^{13}\text{CO}(v)}{^{12}\text{CO}(v)} \frac{^{12}\text{CO}(0)}{^{13}\text{CO}(0)} = \frac{^{12}\text{CO}(0)/^{12}\text{CO}}{^{13}\text{CO}(0)/^{13}\text{CO}} \beta(v)$$
(B4)

0準位と1準位の比は外部励起力によって保たれていると仮定すれば、

$${}^{13}\beta(v) = \left\{\frac{{}^{13}\text{CO}(0)/{}^{13}\text{CO}}{{}^{12}\text{CO}(0)/{}^{12}\text{CO}}\right\} \exp\left\{\frac{{}^{12}E(v)-{}^{13}E(v)}{kT}-{}^{12}E(1)\left(\frac{1}{kT}-\frac{1}{kT_v}\right)+{}^{13}E(1)\left(\frac{1}{kT}-\frac{1}{kT_v}\right)\right\}$$
(B5)

ここで $T_v = T$ 、 E(v) = v E(1)、 $[{}^{13}C^{16}O(0)/{}^{13}C^{16}O]/[{}^{12}C^{16}O(0)/{}^{12}C^{16}O]=1$ とおけば

$$^{13}\beta(v^*) = \exp\left\{\frac{^{12}E(1) - ^{13}E(1)}{kT}v^*\right\}$$
 (B6)

この式は Levedev 研究所の Belenov らによって 1973 年に最初に導かれ、その後の本同位体分離手法 研究の出発点となっている²⁸⁾。ここで、 $E(1) = (1-2x_e)\omega_e$ を用いて(B6)式を変形すれば以下のようになる。

$$^{13}\beta(v) = \exp\left\{ \left(\frac{\frac{12}{\omega_e} - \frac{13}{\omega_e}}{kT} - 2 \frac{\frac{12}{\omega_e} \frac{12}{k_e} - \frac{13}{k_e} \frac{13}{k_e}}{kT} \right) v * \right\}$$
(B7)

(B3)式での v=1 の場合と比較して、指数の項に v*が掛け合わされている点のみが異なる。v*=27, T=100K のとき ${}^{13}\beta = 8.66 \times 10^7$ 、 ${}^{14}\beta = 7.79 \times 10^{14}$ 、 ${}^{18}\beta = 4.05 \times 10^8$ となる。

¹³CO(*v*)の濃度は¹³CO(*i*) (*i*=1, 2, ···, *v**) との間の振動エネルギー交換反応によって決定され、 ¹²CO(*v*)の濃度は¹²CO(*j*) (*j*=1, 2, ···, *v**) との間の振動エネルギー交換反応によって決定されると仮 定した場合には、*v*準位での分離係数¹³ β (*v*) = [¹³CO(*v*)/¹³CO]/[¹²CO(*v*)/¹²CO]と平衡定数の間には次の関 係が成り立つ。

$${}^{13}\beta(v^*) = \left\{\frac{{}^{13}\text{CO}(0)/{}^{13}\text{CO}}{{}^{12}\text{CO}(0)/{}^{12}\text{CO}}\right\} \exp\left\{\frac{{}^{12}E(v^*) - {}^{13}E(v^*)}{kT} - {}^{12}E(1)v^*\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_v}\right) + {}^{13}E(1)v^*\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_v}\right)\right\}$$
(B8)

この式は、Treanor らが単一同位体種に対して解析的に求めた振動分布関数²⁹⁾を用いて、Levedev 研究 所の Basov らが 1974 年に導いている³¹⁾。

更に、振動エネルギー交換反応だけでなく振動エネルギー緩和反応をも考慮した場合の分離係数も Levedev研究所のGordietsらにより1975年に解析的に求められている⁴⁵⁾。これが本文中第2章および 第4章で実験結果および計算結果との比較に用いた分離係数の解析解である。

$$\beta(v) = f_A(v) / f_B(v)$$

= $\exp\left\{\frac{E_B(1) - E_A(1)}{T_v} \frac{E_B(1)}{2\omega_{eB} x_{eB}} \left[1 - \frac{T_v}{E_B(1)} \frac{1}{2T_g} (E_B(1) - E_A(1) - 2\omega_{eB} x_{eB})\right]\right\},$ (B9)

ここで $f_A(v) = N_A(v)/N_A$ は振動分布関数、 $N_A(v)$ は振動準位が v である A 分子の数密度、 N_A は A 分子の数密度、 $E_B(v)$ は B 分子の準位 v での振動エネルギー、 x_e は B 分子の非調和定数、 T_v は B 分子の振動 温度、A と B は同位体種を表している($N_A << N_B$)。 $T_g = 100$ K、 $T_v = 1500$ K のとき ${}^{13}\beta = 29.4$ 、 ${}^{14}\beta = 210.5$ 、 ${}^{18}\beta = 36.9$ 、 $T_g = 100$ K、 $T_v = 2000$ K のとき ${}^{13}\beta = 11.8$ 、 ${}^{14}\beta = 38.3$ 、 ${}^{18}\beta = 13.8$ となる。

より厳密には電子衝突による振動励起反応、自発放出反応、電子励起状態への遷移反応、化学反応 項を考慮した式によって振動励起分子に対する分離係数を求めるべきであるが、そのような複雑な速 度式から解析的に分離係数を求めることは不可能であり、数値計算を行うことが必要となる。更に、 反応生成物中の分離係数を求めるためには反応生成物が引き起こす様々な化学反応を考慮する必要 がある。

Table B-1 Molecular constants

| | ¹² C ¹⁶ O ^{a)} | ${}^{13}C^{16}O^{a)}$ | ${}^{12}C^{18}O^{a)}$ | ¹⁴ C ¹⁶ O ^{b)} |
|----------------|---|-----------------------|-----------------------|---|
| ω_e | 2170.21 | 2121.98 | 2117.91 | 2079.74 |
| $\omega_e x_e$ | 13.461 | 12.87 | 12.82 | 12.36 |

a) Ref. 108), b) Obtained by mass scaling



(a) Enrichment coefficient for vibrationally excited ${}^{13}C^{16}O$.



(b) Enrichment coefficient for vibrationally excited ${}^{14}C{}^{16}O$.



(c) Enrichment coefficient for vibrationally excited ${}^{12}C^{18}O$.





(a) Ratio of the enrichment coefficient for ${}^{14}C^{16}O$ to those for ${}^{13}C^{16}O$.



(b) Ratio of the enrichment coefficient for ${}^{12}\mathrm{C}{}^{18}\mathrm{O}$ to those for ${}^{13}\mathrm{C}{}^{16}\mathrm{O}.$

Fig. B-2 Ratio of the enrichment coefficient calculated by Eq. (B9).

付録 C 断面積データ

本研究の計算に用いた断面積データを以下に示す。Fig. C-1, C-2 は電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式を解く際に用いた断面積データであり、Fig. C-3の断面積は振動速度式の反応項と反 応生成物の速度式を解く際に用いた。Fig. C-5 は振動速度式の e-V 項を解く際に用いた。Fig. C-4 の CO 解離性電子付着断面積は第3章および第4章において解離性付着反応の重要性を評価する際に用 いた。





dissociation for CO^{81} , $CO_2^{82,83}$, and O_2^{84} .



 $^{3}\Sigma$

25

Fig. C-4 Electron impact cross section of dissociation⁸¹⁾ and dissociative attachment¹⁰⁶⁾ for CO.



付録 D 速度定数データ

本研究の計算に用いた速度定数データのうち、本文中で明記しなかったものについて、以下に示す。

D-1. V-V 反応の速度定数

振動エネルギー交換(V–V)反応の反応速度定数はRichらの論文に示されている以下の式を用いて算 出した^{57,58}。まず、V-V反応の速度定数は近距離相互作用と長距離相互作用の和として次のように記 述される:

$$_{jk}K_{\nu,\nu-1}^{w,w+1} = _{jk}S_{\nu+1,\nu-1}^{w,w+1} + _{jk}L_{\nu+1,\nu-1}^{w,w+1}$$
(D1)

ここで $_{jk}k_{v,v,I}$ ^{w,w+1}はj分子がv v-1へと遷移しk分子がw w+1準位へと遷移する V–V 反応の反応速度定数[cm³/s]、 $_{jk}S_{v,v-I}$ ^{w,w+1}は Schwartz-Slawsky-Herzfeld(SSH)理論から導かれた近距離相互作用力、 $_{jk}L_{v,v,I}$ ^{w,w+1}は Sharma-Brau(SB)理論から導かれた遠距離相互作用力を表している。

近距離相互作用は以下のようにあらわされる:

$${}_{jk} S_{v,v-1}^{w,w+1} = S_{jk}^{0} T \Big[v / (1 - \delta_{j} v) \Big] \Big[w / (1 - \delta_{j} (w+1)) \Big]_{jk} F_{v,v-1}^{w,w+1} \\ \times Z_{jk} \exp[(\Delta E_{j}^{v-1} - \Delta E_{k}^{w}) / 2kT]$$
(D2)

$$_{jk}F_{\nu,\nu-1}^{w,w+1} = 1/2 \Big[3 - \exp(-2/3_{jk}\lambda_{\nu,\nu-1}^{w,w+1}) \Big] \exp(-2/3_{jk}\lambda_{\nu,\nu-1}^{w,w+1})$$
(D3)

$$_{jk} \lambda_{\nu,\nu-1}^{w,w+1} = 2^{-3/2} (\theta_{jk} / T)^{1/2} \left| k \left| \Delta E_j^{\nu-1} - \Delta E_k^w \right|$$
(D4)

$$Z_{ik} = 4\sigma_{ik}^2 \left(\pi kT / 2\mu_{ik}\right)^{1/2}$$
(D5)

ここで、 $S_{jk}^{0} = 1.640 \times 10^{-6}$ は経験パラメータ、vは振動量子数、Tは並進温度[K]、kはボルツマン定数、 *j*は非調和子定数、 θ_{jk} は SSH 理論において分子定数から求まる定数、 Z_{jk} は衝突数(collision number)、 μ は換算質量、 σ_{jk} は断面積、そして $E_{j}^{v}=E_{j}^{v+1}-E_{j}^{v}$ はその衝突における内部エネルギーの変化を表す。 長距離相互作用は以下のようにあらわされる:

$${}_{jk}L_{\nu,\nu-1}^{w,w+1} = L_{jk}^{0}T^{-1} \left(g_{j}^{\nu,\nu-1} / g_{j}^{2,1}\right)^{2} \left(g_{j}^{w,w+1} / g_{j}^{1,2}\right)^{2} {}_{jk}F_{\nu,\nu-1}^{w,w+1} \times Z_{jk} \exp[(\Delta E_{j}^{\nu-1} - \Delta E_{k}^{w}) / 2kT]$$
(D6)

$$\left(g_{j}^{\nu,\nu-1}/g_{j}^{2,1}\right)^{2} = \left[(a_{j}+1)/(a_{j}+3-2\nu)\right]^{2} \frac{\nu(a_{j}+2-2\nu)(a_{j}+4-2\nu)}{a_{j}(a_{j}+3-\nu)}$$
(D7)

$$_{jk} F_{\nu,\nu-1}^{w,w+1} = \exp\left[-\left(1 - 4\delta\right)(\Delta E_{j}^{\nu-1} - \Delta E_{k}^{w}) / b_{jk}T\right]$$
(D8)

ここで $L_{jk}^{0} = 1.614$ は経験パラメータ、 $a_{j} = 1/_{j}$ 、 b_{j} は Sharma-Brau 理論から求まる式を簡略化するために導入する定数である。式(D1 ~ 8)を用いて計算した V-V 反応速度定数を Fig. D-1 に示す。

D-2. V-T反応の速度定数

V-T 緩和反応の速度定数も Rich らの論文に示されている以下の式を用いて算出した。まず、V-T 緩和反応の速度定数は Schwartz、Slawsky、Herzfeld らが近距離斥力に基づく考え方で求めた理論(SSH 理論)をもとに、以下のように表される^{57,58)}:

$$P_{jk}^{\nu,\nu-1} = P_{jk}^{0}(T) \Big[\nu / (1 - \delta_{j} \nu) \Big] F_{jk}^{\nu,\nu-1} \times Z_{jk}$$
(D9)

$$F_{jk}^{\nu,\nu-1} = \frac{1}{2} \Big[3 - \exp(-\frac{2}{3}\lambda_{jk}^{\nu,\nu-1}) \Big] \exp(-\frac{2}{3}\lambda_{jk}^{\nu,\nu-1})$$
(D10)

$$\lambda_{jk}^{\nu,\nu-1} = 2^{-3/2} \left(\theta_{jk}^{VT} / T \right)^{1/2} \left(\Delta E_{j}^{\nu-1} / k \right)$$
(D11)

$$P_{jk}^{0}(T) = (1 - \delta_{j})hckT \left\{ (p\tau_{jk}) F_{jk}^{1,0} \left[1 - \exp(-\theta_{j}/T) \right] \right\}^{-1}$$
(D12)

$$\ln(p\tau_{jk}) = A_{jk} + B_{jk}T^{-1/3} + C_{jk}T^{-2/3}$$
(D13)

$$Z_{jk} = 4\sigma_{jk}^2 \left(\pi kT / 2\mu_{jk}\right)^{1/2}$$
(D14)

ここで $P_{jk}^{v,v-1}$ [cm³/s] は振動準位 v の j 分子が k 分子との衝突により v-1 準位へと緩和する V - T 反応 の速度定数であり、 θ_{jk}^{VT} は断熱パラメータ[K]、 $(p\tau_{jk})$ は振動緩和時間パラメータ[dyne s/cm²]であり実 験結果と一致するように決定されている。Rich らの論文の中では CO-Ar の系に対して A=10.38、B=0、 C=0、CO-CO の系に対して A=-15.23、B=280.5、C=-549.6 が 150-370K に大して与えられている ^{57,58}。 これらの値を用いて並進温度 100K に対する V-T 速度定数を算出したところ、Fig. D-2 に示すように CO-CO の系に対しては高い振動準位における値が異常に大きくなってしまったので、CO-CO 系に対 しては Billing らによって理論的に求められた値を用いることにした ^{70,71}。彼らの速度定数をプログラ ムの中で用いるために、以下に示す SSH 理論に基づいた経験式 ¹⁰⁹⁾を用いて近似式を導き、その近似 式を用いて数値計算を行った。

$$P_{jk}^{\nu,\nu-1} = P_{jk}^{1,0} \nu \exp\left[\delta_{jk}(\nu-1)\right]$$
(D15)

$$P_{jk}^{1,0} = 3.19 \times 10^{-11} \exp\left[-136 \ T^{-1/3}\right]$$
(D16)

$$\delta_{ik} = (1.07 + 1/1000) \ T^{-1/3} \tag{D17}$$

これらの式により計算された V-T 緩和反応の速度定数を Fig. D-2 に示す。この図から 100~500K の広 い温度範囲にわたって式(D-15~17)により Billing らが求めた速度定数が良く近似できていることが確 認できる。



Fig. D-1 Rate constant for V-V reaction of CO molecule. (*w* is the vibrational quantum number of collision partner.)



D-3. SRD 反応の速度定数

自発放出緩和(SRD)反応の速度定数は参考文献 58,72)に示されている以下の式を用いた。

$$A_i^{\nu,\nu-u} = \frac{1}{(a_i - 2)(a_i - 3)} u \frac{\nu!}{(\nu - u)!} \frac{b_i^{\nu}(b_i^{\nu} + u)(b_i^{\nu} + 2u)}{\prod_{q=0}^{u-1}(a_i - \nu + q)} A_i^{1,0}$$
(D18)

ここで $A_i^{v,v,u}$ は振動準位vのi分子が振動準位v-uへと自発放出緩和する過程に対する Einstein のA係数であり CO 分子の全同位体種で $A_i^{1,0} = 30.3$ s⁻¹とした。また $b_i^v = a_i - 2v - 1$ 、 $a_i = 1/\delta_i$ 、 $u \le 4$ である。 Fig. D-4 に式(D18)を用いて計算した SRD 反応の速度定数を示す。



D-4. 電子衝突解離反応の速度定数

電子衝突による直接解離反応の速度定数は本文第 3 章で述べたように電子衝突断面積データ⁸¹⁻⁸⁴⁾ を積分することで導いた。CO、CO₂、O₂分子の電子衝突解離反応の速度定数計算結果を Fig. D-5 に示 す。



Fig. D-5 Rate constant for direct electron impact dissociation of CO, CO_2 , and O_2 molecules.

D-5.e-V 反応の速度定数

電子衝突による振動励起(e-V)反応の速度定数は本文第 3 章で述べたように式(3.5)式を用いて電子 衝突断面積を積分することで導いた。この際、v=0準位の CO 分子が w=1-7準位へと励起する反応の 断面積は参考文献 68)の値を用いたが、v=1-7準位の CO 分子が w=0-7準位へと励起・脱励起する反応 の断面積は式(3.7)から計算し、その断面積データを用いて速度定数を求めた⁶⁹。Fig. D-6 にそれら速 度定数の計算結果を示す。





Mean electron energy (eV) (d) Transition from v=5 to 0, 2, 4, and 7

Fig. D-6 Rate constant for vibrational excitation and de-excitation of CO molecule by electron impact.

付録 E 予備実験の結果

以下に予備実験において得られた実験結果を示す。本文中には予備実験によって得られた結果を基 に決定した実験パラメータ範囲に対して、予備実験結果を基に改良した実験装置を用いて行った実験 結果を示した。予備実験が本文中の実験と異なる点は、まず実験装置に関しては放電管の内径が4mm と3mm 狭いことである。また、実験・測定方法に関して異なる点は、放電管の容積が小さ過ぎたた めに第2章で説明した気体容量分析法によるポリマーの分析をができなかったことである(したがっ てnet値は得られない)。その代りに放電終了後、ポリマーが析出した放電管の中にO2を50 sccm程 度流したまま再び放電を行い新たに下流において冷却トラップされた CO2の量をポリマー中の炭素 量(最小値)とした(生成した CO はトラップされないのでその分炭素収率には誤差が含まれる)。実験 条件に関して大きく異なる点は、放電管断面積が小さいためにガス総流量が少ないこと、Ar だけでな くHe も希釈ガスとして用いていること、および液体窒素冷却だけでなく水(0)による冷却を行った ことが挙げられる。また、予備実験においてはシリコン系グリースおよびバイトン製 O-ring を用いて いたが、この両者からは CO2および炭化水素系の気体が発生し実験誤差の原因となることが分かった ので、本文中の実験においてはフッ素系グリースおよびパーフルオロゴム製(par-fluo)O-ring を用いた。

E-1. 放電電流依存

| | | | | | | | 0 | | • | |
|---------|------|----------|-----|------|------|-------|-----------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | Flow | rate (sc | cm) | I | V | V E/N | | n yields | Enrich coeffic | ment vients |
| Run no. | СО | Ar | He | (mA) | (kV) | (Td) | <i>θ</i> _{CO2} (%) | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-10 | 10 | 0 | 0 | 0.5 | 5 | 21 | 0.041 | 0.033 | 1.05 | 1.50 |
| B-9 | 10 | 0 | 0 | 1 | 6.4 | 27 | 0.073 | 0.073 | 1.08 | 1.62 |
| B-7 | 10 | 0 | 0 | 2 | 5.8 | 24 | 0.171 | 0.196 | 1.07 | 1.48 |
| B-8 | 10 | 0 | 0 | 4 | 7.2 | 30 | 0.375 | 0.603 | 1.03 | 1.29 |

Table E-1 Experimental results with different discharge current ($t_r=0.73 p=5$ orr)

Table E-2 Experimental results with different discharge current (t_r =0.58s, p=6Torr)

| D | Flow | rate (sc | cm) | Ι | V | E/N | <i>E/N</i> Reaction yields | | Enricht | nent ients |
|------------------------------|------|----------|-----|------|------|------|----------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Kun no. | CO | Ar | He | (mA) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-37 | 5 | 10 | 0 | 0.5 | 3.7 | 13 | 0.049 | 0.049 | 1.11 | 1.26 |
| B-34,38 ¹⁾ | 5 | 10 | 0 | 1 | 3.95 | 13.6 | 0.090 | 0.119 | 1.20 | 1.82 |
| B-36 | 5 | 10 | 0 | 2 | 4.7 | 16 | 0.196 | 0.304 | 1.15 | 2.02 |
| B-35 | 5 | 10 | 0 | 3 | 5.4 | 19 | 0.456 | 0.619 | 1.07 | 1.81 |
| B-39 | 5 | 10 | 0 | 4 | 5.6 | 19 | 0.652 | 0.847 | 1.05 | 1.66 |
| B-40 | 5 | 10 | 0 | 13.5 | 4.7 | 16 | 6.409 | 9.015 | 0.99 | 1.07 |

1) B-34, B-38 の平均値

| | Flow | rate (sc | cm) | t. | р | V | E/N | Reaction yields | | Enrich coeffic | Enrichment coefficients | |
|---------|------|----------|-----|-------|--------|------|------|----------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|--|
| Run no. | CO | Ar | He | (s) | (Torr) | (kV) | (Td) | $	heta_{ m CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ | |
| B-25 | 10 | 0 | 0 | 0.174 | 1.2 | 4.4 | 76 | 0.122 | 0.196 | 1.02 | 1.03 | |
| B-15 | 10 | 0 | 0 | 0.872 | 6 | 7 | 24 | 0.196 | 0.206 | 1.09 | 1.71 | |
| B-24 | 10 | 0 | 0 | 1.017 | 7 | 7.2 | 21 | 0.147 | 0.171 | 1.12 | 1.67 | |

Table E-3 Experimental results with different discharge pressure (*I*=2mA)

Table E-4 Experimental results with different discharge pressure (*I*=1mA)

| | Flow | rate (sc | cm) | tr | р | V | E/N | Reaction | n yields | Enricl coeffi | nment cients |
|------------------------------|------|----------|-----|-------|--------|------|------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | СО | Ar | He | (s) | (Torr) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-34,38 ¹⁾ | 5 | 10 | 0 | 0.581 | 6 | 3.95 | 13.6 | 0.090 | 0.119 | 1.20 | 1.82 |
| B-45 | 5 | 10 | 0 | 0.775 | 8 | 5.6 | 14.5 | 0.163 | 0.196 | 1.10 | 2.06 |
| B-42 | 5 | 10 | 0 | 0.969 | 10 | 6.8 | 14.1 | 0.196 | 0.239 | 1.09 | 2.17 |
| B-43 | 5 | 10 | 0 | 1.163 | 12 | 8.3 | 14.3 | 0.239 | 0.261 | 1.07 | 2.16 |
| B-41 | 5 | 10 | 0 | 1.453 | 15 | 10.1 | 13.9 | 0.391 | 0.326 | 1.05 | 1.98 |

1) B-34, B-38 の平均値

Table E-5 Experimental results with different discharge pressure (I=2mA)

| | Flow | rate (sc | ccm) | $-t_r$ | р | V | E/N | Reaction | ı yields | Enricl coeffi | nment cients |
|---------|------|----------|------|--------|--------|------|------|------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | CO | Ar | He | (s) | (Torr) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | <i>θ</i> _C (%) | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-36 | 5 | 10 | 0 | 0.581 | 6 | 4.7 | 16.2 | 0.196 | 0.304 | 1.15 | 2.02 |
| B-33 | 5 | 10 | 0 | 0.969 | 10 | 7.7 | 15.9 | 0.456 | 0.521 | 1.07 | 2.24 |

| | Flow | rate (sc | cm) | V | E/N | Reaction | n yields | Enrichr coeffici | nent ents |
|---------|------|----------|-----|------|------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | CO | Ar | He | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-14 | 50 | 0 | 0 | 6.2 | 21 | 0.033 | 0.042 | 1.13 | 1.52 |
| B-13 | 40 | 10 | 0 | 4.2 | 14 | 0.045 | 0.045 | 1.20 | 1.61 |
| B-18 | 25 | 25 | 0 | 3 | 10 | 0.039 | 0.049 | 1.16 | 1.81 |
| B-11 | 10 | 40 | 0 | 2.4 | 8.3 | 0.122 | 0.114 | 1.05 | 1.33 |

Table E-6 Experimental results with different Ar mole fraction (*I*=2mA, *t_r*=0.17s, *p*=6Torr)

Table E-7 Experimental results with different Ar mole fraction (*I*=2mA, *p*=6Torr)

| | Flow | rate (sc | cm) | $t_r = t_r$ | | E/N | Reaction | n yields | Enrich coeffic | ment ients |
|---------|------|----------|-----|-------------|------|------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | CO | Ar | He | (s) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-15 | 10 | 0 | 0 | 0.872 | 7 | 24 | 0.196 | 0.206 | 1.09 | 1.71 |
| B-12 | 10 | 5 | 0 | 0.581 | 4 | 14 | 0.106 | 0.122 | 1.14 | 1.93 |
| B-17 | 10 | 15 | 0 | 0.349 | 2.8 | 10 | 0.090 | 0.122 | 1.11 | 1.68 |
| B-11 | 10 | 40 | 0 | 0.174 | 2.4 | 8.3 | 0.122 | 0.114 | 1.05 | 1.33 |

Table E-8 Experimental results with different Ar mole fraction (I=2mA)

| | Flow | rate (sc | cm) | $t_r p V$ | | E/N | Reaction | n yields | Enric coeff | hment icients | |
|---------|------|----------|-----|-----------|--------|------|----------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | CO | Ar | He | (s) | (Torr) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-32 | 5 | 5 | 0 | 0.872 | 6 | 5.7 | 20 | 0.212 | 0.358 | 1.13 | 1.89 |
| B-36 | 5 | 10 | 0 | 0.581 | 6 | 4.7 | 16 | 0.196 | 0.304 | 1.15 | 2.02 |
| B-31 | 5 | 180 | 0 | 0.067 | 8.5 | 3 | 7.3 | 0.212 | 0.293 | 1.00 | 1.15 |
| B-46 | 5 | 195 | 0 | 0.068 | 9.4 | 3.3 | 7.3 | 0.244 | 0.261 | 1.00 | 1.09 |

E-4. He モル分率依存

| | Flow | rate (sc | cm) | - V | E/N | Reaction | n yields | Enrichr coeffici | nent ents |
|---------|------|----------|-----|------|------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | CO | Ar | He | (kV) | (Td) | $	heta_{ m CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-14 | 50 | 0 | 0 | 6.2 | 21 | 0.033 | 0.042 | 1.13 | 1.52 |
| B-22 | 40 | 0 | 10 | 5.8 | 20 | 0.053 | 0.065 | 1.21 | 2.08 |
| B-23 | 25 | 0 | 25 | 4.8 | 17 | 0.065 | 0.094 | 1.15 | 1.74 |
| B-19 | 10 | 0 | 40 | 4.2 | 14 | 0.171 | 0.228 | 1.06 | 1.15 |

Table E-9 Experimental results with different He mole fraction (*I*=2mA, *t_r*=0.17s, *p*=6Torr)

Table E-10 Experimental results with different He mole fraction (*I*=2mA, *p*=6Torr)

| | Flow | rate (sc | cm) | t. | V | E/N | Reactior | ı yields | Enricht | ment ients |
|---------|------|----------|-----|-------|------|------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | CO | Ar | He | (s) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-15 | 10 | 0 | 0 | 0.872 | 7 | 24 | 0.196 | 0.206 | 1.09 | 1.71 |
| B-20 | 10 | 0 | 5 | 0.581 | 5.4 | 19 | 0.228 | 0.277 | 1.17 | 1.88 |
| B-21 | 10 | 0 | 15 | 0.349 | 4.6 | 16 | 0.147 | 0.212 | 1.12 | 1.56 |
| B-19 | 10 | 0 | 40 | 0.174 | 4.2 | 14 | 0.171 | 0.228 | 1.06 | 1.15 |

E-5. Ar/He モル比依存

Table E-11 Experimental results with different Ar and He mole fraction (I=2mA, $t_r=0.17s$, p=6Torr)

| | Flow | rate (sc | cm) | - V | E/N | Reaction | n yields | Enrich coeffic | nent ients |
|---------|------|----------|-----|------|------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Run no. | CO | Ar | He | (kV) | (Td) | $	heta_{ m CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_{\rm CO2}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-11 | 10 | 40 | 0 | 2.4 | 8.3 | 0.122 | 0.114 | 1.05 | 1.33 |
| B-26 | 10 | 30 | 10 | 3.1 | 11 | 0.212 | 0.171 | 1.07 | 1.59 |
| B-16 | 10 | 20 | 20 | 3.4 | 12 | 0.163 | 0.187 | 1.10 | 1.62 |
| B-27 | 10 | 10 | 30 | 3.7 | 13 | 0.456 | 0.250 | 1.05 | 1.54 |
| B-19 | 10 | 0 | 40 | 4.2 | 14 | 0.171 | 0.228 | 1.06 | 1.15 |

E-6. 放電電流依存(高 Ar 濃度)

| Run no. | Flow rate (sccm) | | | I | V | E/N | Reaction yields | | E c | Enrichment coefficients | |
|---------|------------------|-----|----|------|------|------|------------------------|----------------------|----------------|-------------------------|----------------------|
| | СО | Ar | He | (mA) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}\beta_0$ | 202 | $^{13}\beta_{\rm C}$ |
| B-46 | 5 | 195 | 0 | 2 | 3.3 | 7.3 | 0.244 | 0.261 | 1.0 | 0 | 1.09 |
| B-50 | 5 | 195 | 0 | 6 | 3.7 | 8.1 | 2.020 | 1.760 | 0.9 | 8 | 0.97 |
| B-49 | 5 | 195 | 0 | 10 | 3.4 | 7.5 | 4.758 | 3.975 | 0.9 | 7 | 0.96 |
| B-51 | 5 | 195 | 0 | 14 | 3 | 6.6 | 7.495 | 6.191 | 0.9 | 8 | 0.97 |
| | | | | | | | | | | | |

Table E-12 Experimental results with different discharge current (t_r =0.068s, p=9.4Torr, T_w =77K)

E-7. 放電電流依存(T_w=273K)

Table E-13 Experimental results with different discharge current (t_r =0.068s, p=9.4Torr, T_w =273K)

| Run no. – | Flow rate (sccm) | | | - I | V | E/N | Reaction yields | | Enricl coeffi | Enrichment coefficients | |
|-----------|------------------|-----|----|------|------|------|------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| | CO | Ar | He | (mA) | (kV) | (Td) | $\theta_{\rm CO2}(\%)$ | $\theta_{\rm C}(\%)$ | $^{13}m{eta}_{\mathrm{CO2}}$ | $^{13}\beta_{\rm C}$ | |
| B-47 | 5 | 195 | 0 | 2 | 1.9 | 4.2 | 0.342 | 0.179 | 0.98 | 1.00 | |
| B-52 | 5 | 195 | 0 | 6 | 2.2 | 4.8 | 0.880 | 0.978 | 0.96 | 0.99 | |
| B-48 | 5 | 195 | 0 | 10 | 2.2 | 4.8 | 1.369 | 1.597 | 0.94 | 0.99 | |
| B-53 | 5 | 195 | 0 | 14 | 2.4 | 5.3 | 1.629 | 2.216 | 0.94 | 0.98 | |
本研究を行う機会を私に与えて下さり、そして終始温かく見守りながら御指導・御教授して頂いた 鈴木正昭先生に心から感謝の意を表します。

本論文の審査をして頂いた、川崎順二郎教授、藤井靖彦教授、渡辺隆行助教授、赤塚洋助教授には、 審査や公聴会を通じて有益なご助言を数多く頂き、論文をまとめる上で非常に参考になりました。深 く感謝いたします。また、赤塚洋助教授には、振動エネルギー分布解析・電子エネルギー分布解析に 関して有益なご助言を頂いたことを、あわせて感謝いたします。本研究を私に紹介して下さったロシ ア・クルチャトフ研究所の Alexandre Ezoubtchenko 氏には、氏が鈴木研究室に在籍された間、数々の 有益な御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。最後に、研究遂行・論文作成にあたりご援 助頂いた後藤孝宣助手はじめ鈴木研究室の皆様ならびに同研究室の卒業生の皆様に心から御礼申し 上げます。

> 平成 14 年 3 月 森 伸介