

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

森 伸介

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	32
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	 71
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	 77
 参考文献	 81
 付録 A PVM 反応の同位体分岐率	 87
 付録 B 分離係数の解析解	 90
 付録 C 断面積データ	 93
 付録 D 速度定数データ	 95
 付録 E 予備実験の結果	 100
 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 ^{14}C 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 ^{13}C 標識化合物を利用する分野からである。放射性同位体 ^{14}C は半減期が5730年の β 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 $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ 、 $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ 、 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 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 ^{14}C 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 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応で生成する ^{14}C 年間天然生成量の約40%とも見積もられており⁴⁾、その β 線はエネルギーが0.155MeVと比較的弱い、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 ^{14}C が含まれているため、 ^{14}C 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 ^{14}C 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 ^{13}C 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)}。 ^{12}C と ^{13}C 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 CH_4 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 ^{13}C 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つである。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、エネルギー効率が低い、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 ($1\text{Td}=10^{-17}\text{ Vcm}^2$) 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)



に表れる正同位体効果現象に絞って研究を行う(ここで $\text{CO}(v)$ 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 ^{12}C (天然同位体存在比 0.989) に対して重い安定同位体 ^{13}C (同 0.011) および放射性同位体 ^{14}C (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⁾。

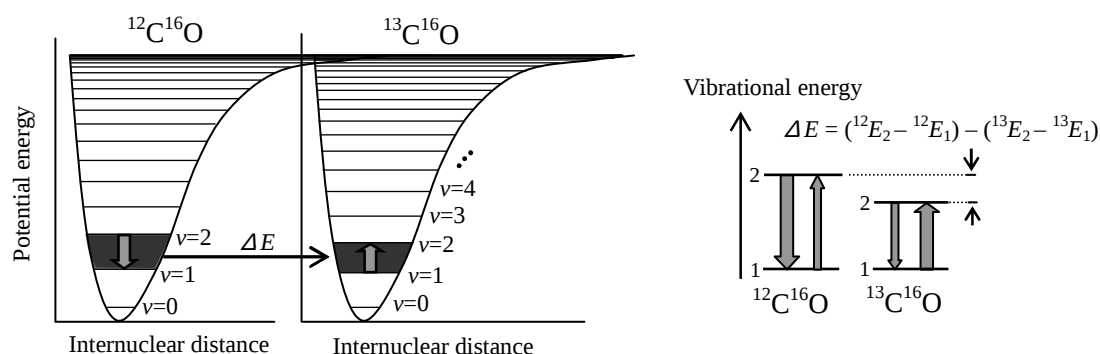


Fig. 1.1 Schematic of vibrational energy exchange reaction between different isotopic species.

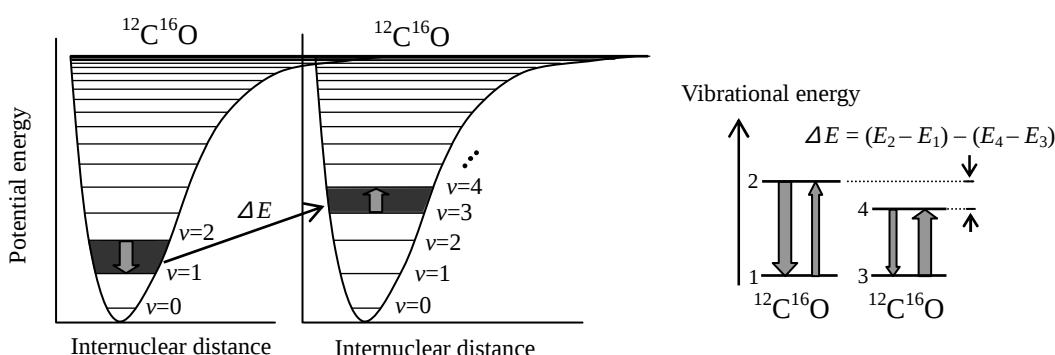


Fig. 1.2 Schematic of vibrational energy exchange reaction between same isotopic specie.

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、マスペクトル比 $m/e=12,13(^{12}\text{C}^+, ^{13}\text{C}^+)$ 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($^{12}\text{C}_2\text{O}^+, ^{13}\text{C}^{12}\text{CO}^+$ 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 CO_2 や未反応物 CO に対する ^{13}C 分離係数はほぼ 1 であることから、 $^{12}\text{C}^+, ^{13}\text{C}^+$ のピークは C_3O_2 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 N_2/O_2 プラズマ中の $\text{N}_2(\nu) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ 反応で生成する NO 分子に ^{15}N 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 ^{15}N 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、 ^{13}C 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 ^{13}C 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 C_2 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。 N_2/O_2 混合ガスにレーザーを照射し生成する NO 分子に ^{15}N 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 CO_2 に対して、 ^{13}C 分離係数 6 を得ている。彼らは N_2/O_2 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 ^{15}N 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、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 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 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 ^{13}C 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(^{12}C 、 ^{13}C 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 ^{14}C 分離に適用した場合の、 ^{14}C 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 ^{13}C 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ヤフラム式圧力計(MKS 626A)により測定した。供給ガスに対する生成物中の同位体組成は四重極質量分析計(BALZERS QMA200)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 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)

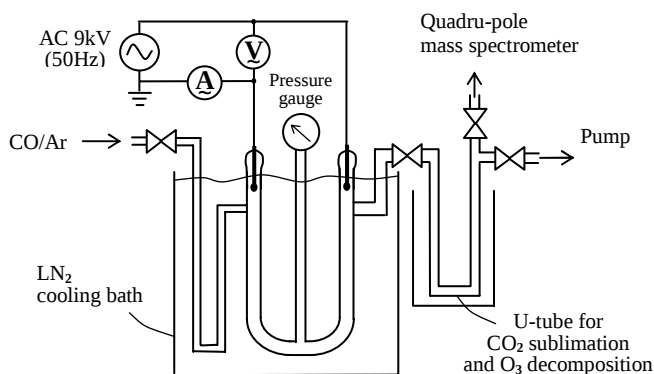
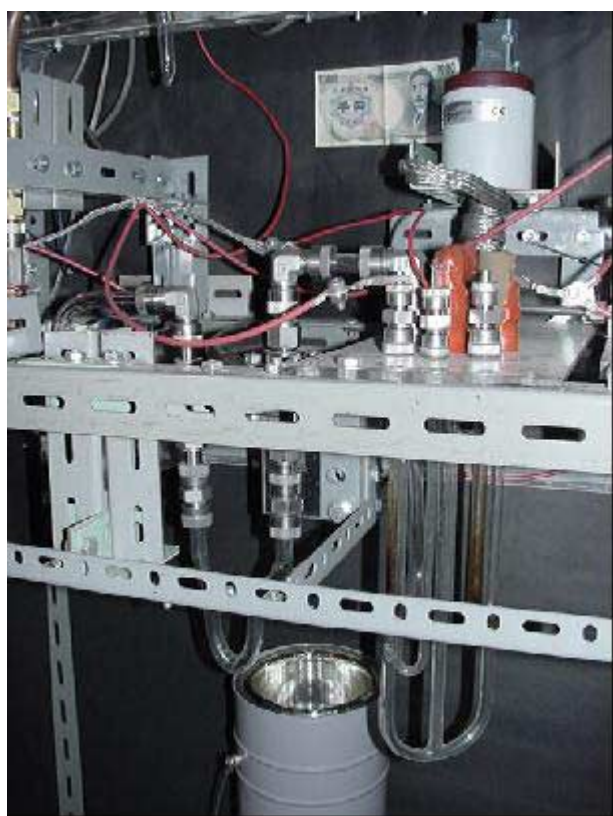


Fig. 2.1 Schematic diagram of experimental apparatus.



(a)

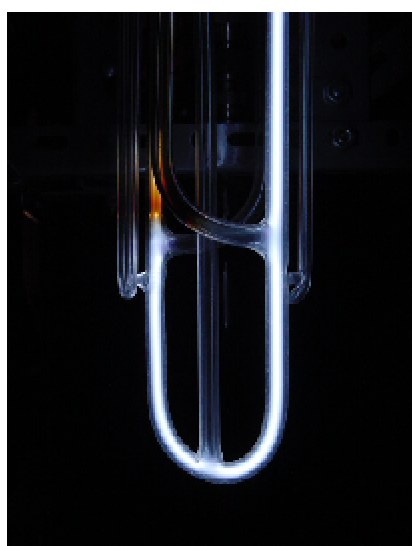


(b)



(c)

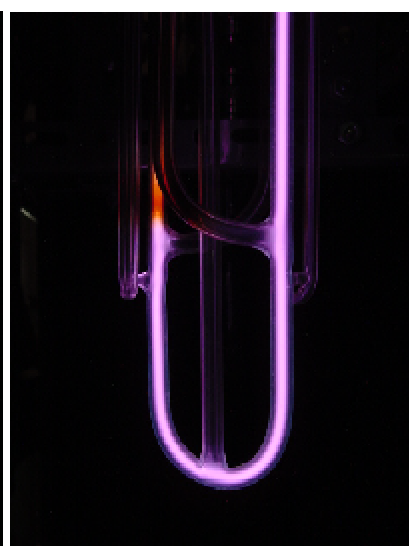
Fig. 2.2 Photographs of experimental apparatus; (a) discharge section, (b) discharge tube, (c) discharge tube with polymer deposit after 30 minutes discharge (upper: $I=5\text{mA}$, lower: $I=2\text{mA}$).



(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 ①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±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：

$$^{13}\beta_C(\text{final}) = (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{polymer}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{reactant}}, \quad (2.1)$$

$$^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{final}) = (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{CO}_2} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{reactant}}, \quad (2.2)$$

$$^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{final}) = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reactant}}, \quad (2.3)$$

ここで、¹³β_C(final)はポリマーに対する ¹³C 分離係数、¹³β_{CO₂}(final)と ¹⁸β_{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

では $m/e = 44$ と 46 から決定した。このように、生成物中の同位体比は CO_2 のスペクトルから決定したので、正確に測定を行うためには、測定ごとに供給した CO と同じ同位体組成の CO_2 が相対値として必要となる。しかし、供給した CO からそのつど CO_2 を測定用に作成することは煩雑である。また本研究では天然同位体存在比の CO のみを供給ガスとして用いた。これらの理由から、実際の測定においては天然同位体存在比の CO_2 を同位体組成の相対値を決定するために用い、そのマスペクトル $m/e = 44, 45$ および $m/e = 44, 46$ から供給ガス中の ^{13}C および ^{18}O の同位体比 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{reactant}}$ および $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reactant}}$ を決定した。測定用の CO_2 と供給ガスとして使用した CO 中の同位体比が同じであることは、予備実験において確認することができた。

生成物に対する反応収率は以下の式によって計算した。

$$\theta_{\text{CO}_2}(\text{final}) = \frac{V(p_{\text{CO}_2}/p_0)}{Q_{\text{CO}} t}, \quad (2.4)$$

$$\theta_{\text{C}}(\text{final}) = \frac{V(p'_{\text{CO}_2}/p_0)}{Q_{\text{CO}} t}, \quad (2.5)$$

ここで $\theta_{\text{CO}_2}(\text{final})$ は CO_2 に対する反応収率、 $\theta_{\text{C}}(\text{final})$ 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 [cm^3]、 p_{CO_2} は生成した CO_2 のトラップ内での圧力、 p'_{CO_2} はポリマーから転化された CO_2 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 [cm^3/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 CO_2 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)



Polymerization process



反応式(2.6)によって生成する C と CO_2 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 C_3O_2 は最終的に放電管内壁において重合し C_3O_2 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 C_3O_2 から作成した熱ポリマーにおいては、実験式 $(\text{C}_3\text{O}_{1.99})_n$ 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ー $(CO)_2C_m^+ (m=1-15)$ 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を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。

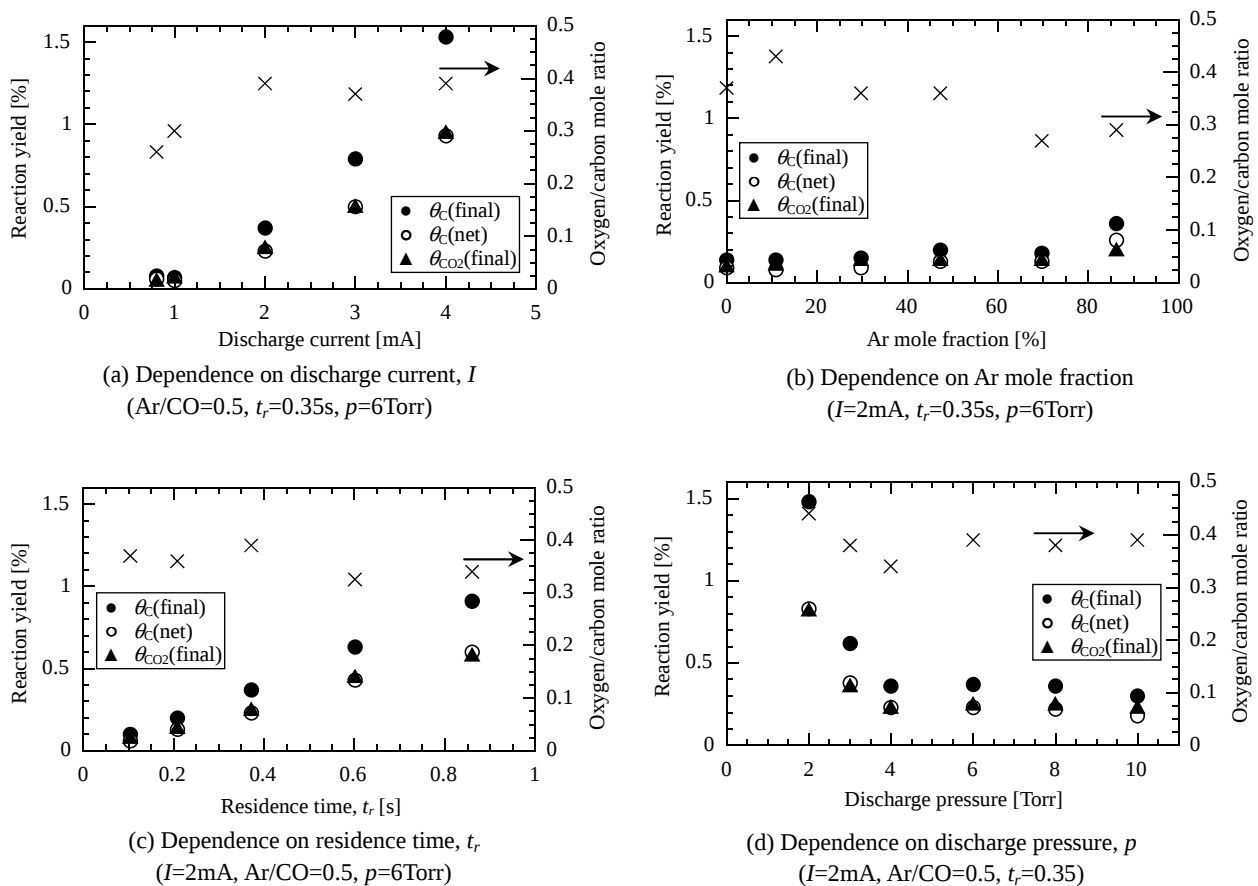


Fig. 2.4 Reaction yield and oxygen/carbon mole ratio in polymer deposit.

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 CO_2 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 $C_3O_2(OCCCCO)$ 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 ^{13}C 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 ^{13}C 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 ^{13}C 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 CO_2 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 C_3O_2 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 $\theta_C(\text{net})$ は、実際に実験によって得られる炭素原子の反応収率 $\theta_C(\text{final})$ と次のように関係付けられる。

$$\theta_C(\text{net}) = (1 - n_O^P / n_C^P) \theta_C(\text{final}), \quad (2.10)$$

ここで n_O^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 $\theta_C(\text{net})$ と $\theta_{CO_2}(\text{final})$ 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、 $\theta_C(\text{net}) = \theta_{CO_2}(\text{final})$ 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 $CO + e \rightarrow C + O + e$ 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、 $\theta_C(\text{net}) = \theta_{CO_2}(\text{final})$ は成り立つので、 $\theta_C(\text{net}) = \theta_{CO_2}(\text{final})$ 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對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。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。

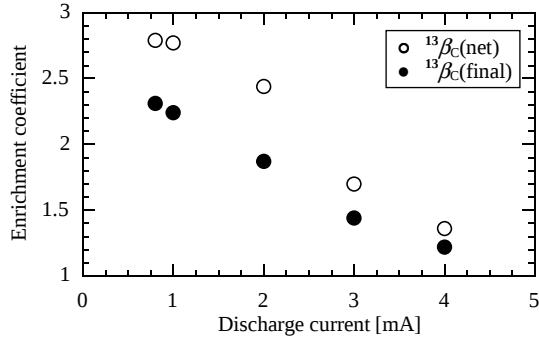
ポリマー中の炭素原子に対する分離係数の net 値も Fig. 2.5(a-d)に示す。この C_3O_2 分子の中央の炭素原子に由来する、ポリマー中の炭素原子に対して再計算された分離係数の net 値 $^{13}\beta_C(\text{net})$ は、実際に実験によって得られるポリマー中の炭素原子に対する分離係数 $^{13}\beta_C(\text{final})$ と次のように関係付けられる。

$$^{13}\beta_C(\text{net}) = [^{13}\beta_C(\text{final}) - 1] / [1 - (1 - x_0 + ^{13}\beta_C(\text{final}) x_0) n_O^P / n_C^P] + 1, \quad (2.11)$$

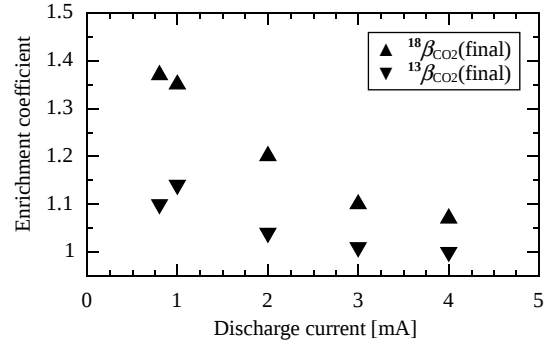
ここで x_0 は供給した CO 分子中の ^{13}C 同位体分率、 n_O^P 、 n_C^P はそれぞれポリマー中の酸素、炭素の量を表している。電流値が 0.8mA のとき $^{13}\beta_C(\text{net})$ は 2.8 となっており、本同位体分離法の非常に高い潜在能力を示している。

生成した CO_2 に対する ^{13}C および ^{18}O 同位体分離係数の実験結果を Fig. 2.6(a-d)に示す。 CO_2 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。

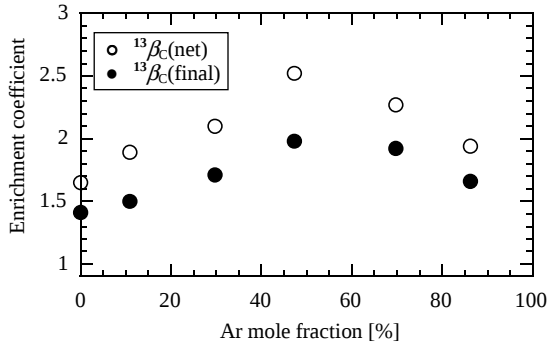
最大分離係数を含む典型的な実験結果を Table 2.2-5 に示す。 ^{13}C 分離係数の最大値はポリマーに対して 2.31、 ^{18}O 分離係数の最大値は CO_2 に対して 1.37 であった。安定生成物に対する反応収率、分離



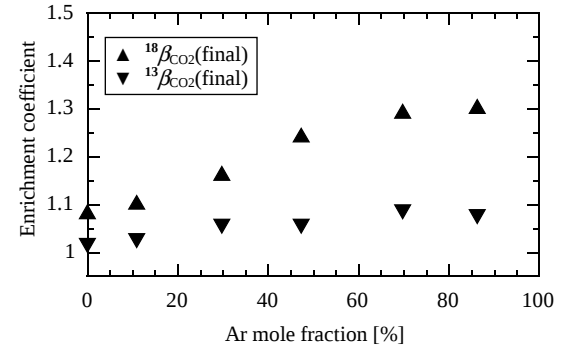
(a) Dependence on discharge current, I
(Ar/CO=0.5, t_r =0.35s, p =6Torr)



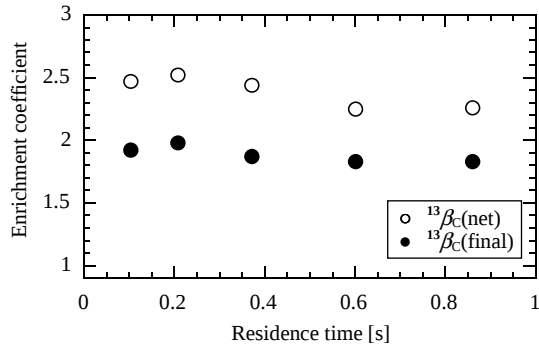
(a) Dependence on discharge current
(Ar/CO=0.5, t_r =0.35s, p =6Torr)



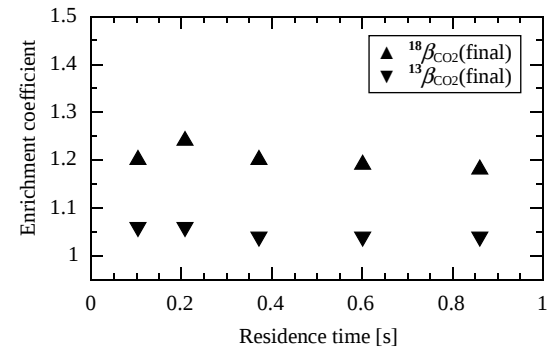
(b) Dependence on Ar mole fraction
(I =2mA, t_r =0.35s, p =6Torr)



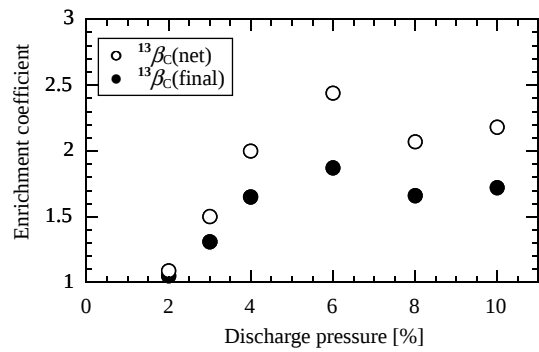
(b) Dependence on Ar mole fraction
(I =2mA, t_r =0.35s, p =6Torr)



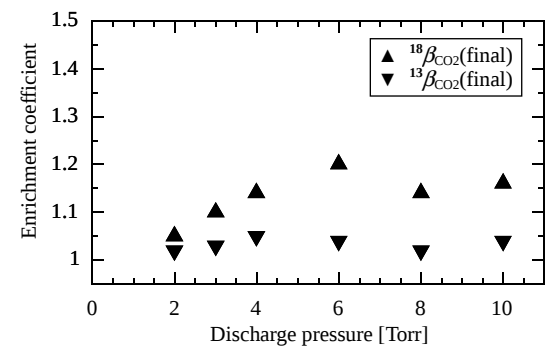
(c) Dependence on residence time, t_r
(I =2mA, Ar/CO=0.5, p =6Torr)



(c) Dependence on residence time, t_r
(I =2mA, Ar/CO=0.5, p =6Torr)



(d) Dependence on discharge pressure, p
(I =2mA, Ar/CO=0.5, t_r =0.35)



(d) Dependence on discharge pressure, p
(I =2mA, Ar/CO=0.5, t_r =0.35)

Fig. 2.5 Enrichment coefficient in polymer deposit.

Fig. 2.6 Enrichment coefficient in CO₂ product.

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

Run no.	I (mA)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields			Enrichment coefficients				O/C mole ratio in deposit
				θ_{CO_2} (final) (%)	θ_{C} (final) (%)	$\theta_{\text{C}}(\text{net})$ (%)	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{18}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}(\text{net})$	
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

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 ($I=2\text{mA}$, $t_r=0.21\text{s}$, $p=6\text{Torr}$)

Run no.	$\text{Ar}/(\text{Ar}+\text{CO})$ (%)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields			Enrichment coefficients				O/C mole ratio in deposit
				θ_{CO_2} (final) (%)	θ_{C} (final) (%)	$\theta_{\text{C}}(\text{net})$ (%)	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{18}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}(\text{net})$	
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 ($I=2\text{mA}$, $\text{Ar}/(\text{Ar}+\text{CO})=0.5$, $p=6\text{Torr}$)

Run no.	t_r (s)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields			Enrichment coefficients				O/C mole ratio in deposit
				θ_{CO_2} (final) (%)	θ_{C} (final) (%)	$\theta_{\text{C}}(\text{net})$ (%)	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{18}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}(\text{net})$	
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

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

Run no.	p (Torr)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields			Enrichment coefficients				O/C mole ratio in deposit
				θ_{CO_2} (final) (%)	θ_{C} (final) (%)	$\theta_{\text{C}}(\text{net})$ (%)	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{18}\beta_{\text{CO}_2}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}$ (final)	$^{13}\beta_{\text{C}}(\text{net})$	
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

1) A-1, A-10 の平均値

係数と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。

$$^{13}\beta_{\text{C}}(\text{final}) > ^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{final}) > ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{final}). \quad (2.12)$$

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。

$$\begin{aligned} \beta(v) &= f_A(v)/f_B(v) - 1 \\ &= \exp \left\{ \frac{E_B(1) - E_A(1)}{T_v} \frac{E_B(1)}{2\omega_{eB}x_{eB}} \left[1 - \frac{T_v}{E_B(1)} \frac{1}{2T_g} (E_B(1) - E_A(1) - 2\omega_{eB}x_{eB}) \right] \right\} - 1, \end{aligned} \quad (2.13)$$

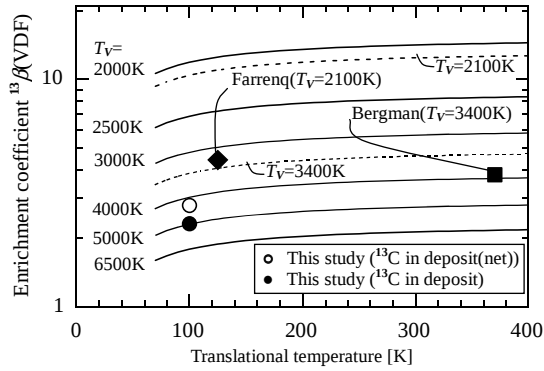
ここで $f_A(v) = N_A(v)/N_A$ は振動分布関数(VDF: vibrational distribution function)、 $N_A(v)$ は振動準位が v である A 分子の数密度、 N_A は A 分子の数密度、 $E_B(v)$ は振動準位が v である B 分子の数密度、 x_e は B 分子の非調和定数、 T_v は B 分子の振動温度、A と B は同位体種を表している($N_A \gg N_B$)。ここで振動温度 T_v は次式のように振動準位が 0 および 1 である分子の数密度比から定義されている。

$$T_v = \frac{E_B(1) - E_B(0)}{k \ln(N_B(0)/N_B(1))}, \quad (2.14)$$

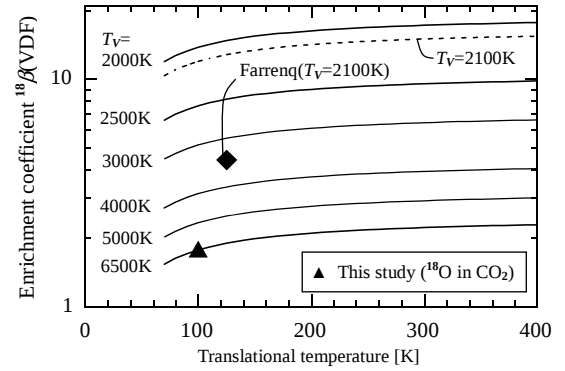
k はボルツマン定数である。本実験で得られた分離係数と Gordiets らの濃縮係数を比較するために式 (2.13) を次のように変形する。

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

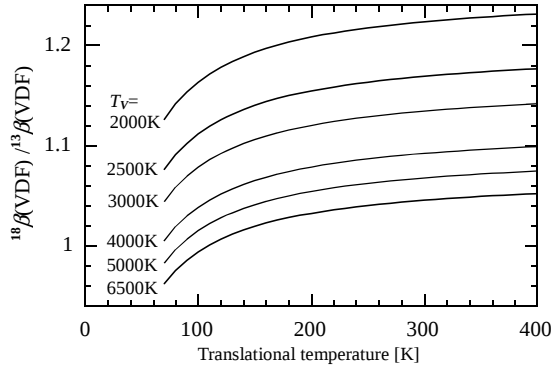
ここで、 ${}^i\beta(\text{VDF})$ は振動励起分子に対する分離係数で、 $i=13$ と 18 はそれぞれ同位体種 ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ と ${}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ を表す。Fig. 2.7(a)、(b) に ${}^i\beta(\text{VDF})$ のガス並進温度への依存性を異なる振動温度 T_v に対して示す。



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



(b) Enrichment coefficient for vibrationally excited ${}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$



(c) Ratio of the enrichment coefficients for ${}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ to those for ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

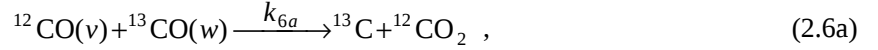
Fig. 2.7 Estimated isotope enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules by Eq. (2.13).

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、 ${}^{18}\beta(\text{VDF})$ と ${}^{13}\beta(\text{VDF})$ の比率はほぼ 1 であり、振動励起過程における ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ に対する ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ と ${}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 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 ${}^{18}\beta(\text{VDF}) \simeq {}^{13}\beta(\text{VDF}) \simeq 4.3$ 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

に結論づけることができる。

$$^{13}\beta(\text{VDF}) \simeq ^{18}\beta(\text{VDF}). \quad (2.16)$$

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。



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)。

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

ここで $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM})$ は PVM 反応で生成した炭素原子に対する ^{13}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。振動励起準位の組み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)。

$$^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq 1, \quad (2.18)$$

$$^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq (^{18}\beta(\text{VDF}) + 1)/2, \quad (2.19)$$

ここで $^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ 、 $^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ 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。

$$\begin{aligned} ^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) &\geq (^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) + 1)/2 \simeq (^{18}\beta(\text{VDF}) + 1)/2 \simeq (^{18}\beta(\text{VDF}) + 1)/2 \\ &\geq ^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \geq ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq 1, \end{aligned} \quad (2.20)$$

(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、 $\beta(\text{final})$ と $\beta(\text{PVM})$ 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 $\beta(\text{final})=\beta(\text{PVM})$ 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 $^{13}\beta(\text{final})$ 、 $^{18}\beta(\text{final})$ 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、 $^{13}\beta(\text{final})$ から推算した振動温度と $^{18}\beta(\text{final})$ 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 $\beta(\text{final}) < \beta(\text{PVM})$ 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 ^{13}C 、 ^{18}O 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。

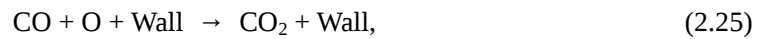


Fig. 2.8 に、これら希釈機構についての流れ図を示す。

様々な濃縮希釈度に対する $\beta(\text{final})$ と $\beta(\text{PVM})$ 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、 ^{13}C 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、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) = ^{13}\beta(\text{VDF}) = 4.5$ および $^{18}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) = [1 + ^{18}\beta(\text{VDF})]/2 = 2.75$ 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、 $^{13}\beta_C(\text{PVM}) = ^{13}\beta(\text{VDF}) = 4.5$ および $^{18}\beta_C(\text{PVM}) = [1 + ^{18}\beta(\text{VDF})]/2 = 2.75$ と仮定した場合には、ポリマー中の炭素原子の 62% および CO_2 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。

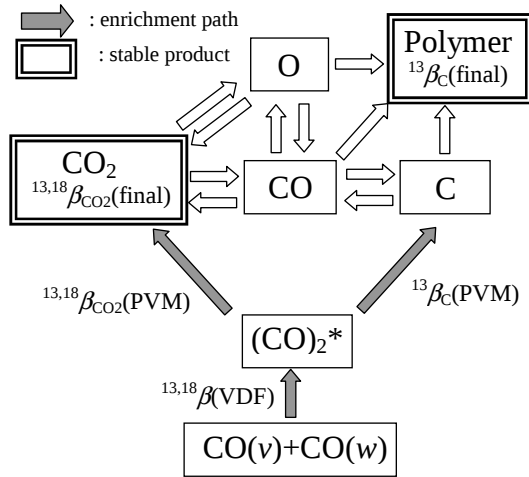


Fig. 2.8 Flow diagram of enrichment and de-enrichment paths.

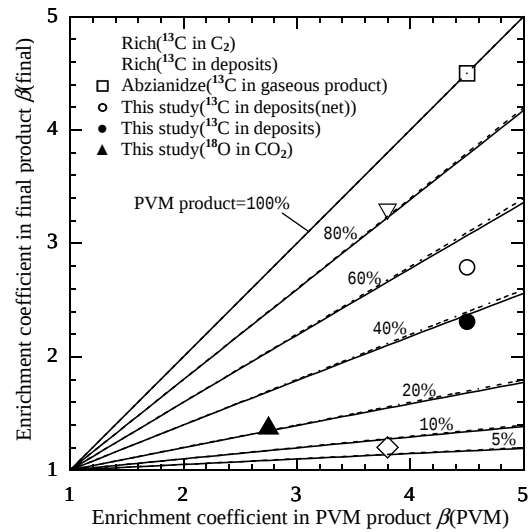


Fig. 2.9 Dependence of $^{13}\beta_C(\text{final})$ on $^{13}\beta_C(\text{PVM})$ (—) and $^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{final})$ on $^{18}\beta_C(\text{PVM})$ (---) for various PVM product ratios.

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 CO_2 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。 ^{13}C 分離係数の最大値は析出物に対して 2.31、 ^{18}O 分離係数の最大値は CO_2 に対して 1.37 であった。安定生成物中の ^{13}C 、 ^{18}O 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 CO_2 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 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{16}O だけでなく ^{14}C 、 ^{18}O 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。

$$\frac{dN_{i,p}^v}{dt} = (e - V)_{i,p}^v + (V - V)_{i,p}^v + (V - T)_{i,p}^v + (SRD)_{i,p}^v + (V - E)_{i,p}^v + (Chem.)_{i,p}^v, \\ i=1, 2, p=1, 2, v=0, 1, \dots, v_{\max}, \quad (3.1)$$

ここで、 $N_{i,p}^v [\text{cm}^{-3}]$ は $\text{C}(i)\text{O}(p)(v)$ 分子の数密度、 v は $\text{C}(i)\text{O}(p)$ 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、

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

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

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。

$$\begin{aligned} & C(i)O(p)(v) + e \rightarrow C(i)O(p)(w) + e, \\ & i=1, 2, p=1, 2, v=1,2,\dots,50, w=1,2,\dots,50, \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$(e-V)_{i,p}^v = \sum_w (k_e^{w,v} N_e N_{i,p}^w - k_e^{v,w} N_e N_{i,p}^v), \quad (3.4)$$

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。

$$k_e^{v,w} = \int_{\epsilon^*}^{\infty} \bar{u}_e(\epsilon) \sigma_{i,p}^{v,w}(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon, \quad (3.5)$$

ここで $f_e(\epsilon)$ 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。 $\bar{u}_e(\epsilon)$ は電子の速度、 $\sigma_{i,p}^{v,w}(\epsilon)$ 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。 $v \neq 0$ の断面積は次式を用いて算出した⁶⁹⁾。

$$\sigma^{v,w}(\epsilon) = (1 + v h \omega / \epsilon) \frac{\sigma^{0,v}(\epsilon + v h \omega) \sigma^{0,w}(\epsilon + v h \omega)}{\sigma_{el}^r(\epsilon + v h \omega)}, \quad (3.6)$$

ここで ω はCOの主振動数、 h はプランク定数、そして $\sigma_{el}^r(\epsilon)$ 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。

$$\begin{aligned} & C(i)O(p)(v) + C(j)O(q)(w) \rightarrow C(i)O(p)(v-1) + C(j)O(q)(w+1), \\ & i=1, 2, p=1, 2, j=1, 2, q=1, 2, v=1,2,\dots,50, w=1,2,\dots,50, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} (V-V)_{i,p}^v = & \sum_{j=1}^2 \sum_{q=1}^2 \sum_w \left[\left(-k_{ipjq}^{v,v-1;w,w+1} N_{i,p}^v N_{j,q}^w + k_{ipjq}^{v-1,v;w+1,w} N_{i,p}^{v-1} N_{j,q}^{w+1} \right) \right. \\ & \left. + \left(-k_{jqip}^{w,w-1:v,v+1} N_{j,q}^w N_{i,p}^v + k_{jqip}^{w-1,w:v+1,v} N_{j,q}^{w-1} N_{i,p}^{v+1} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.8)$$

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。

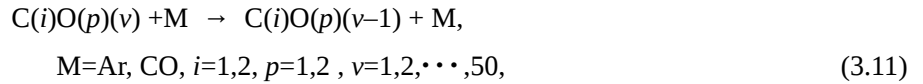
$$k_{ipjq}^{v-1,v;w,w+1} = k_{ipjq}^{v,v-1;w,w+1} \exp\left[-(\Delta E_{i,p}^v - \Delta E_{j,q}^{w+1})/kT\right], \quad (3.9)$$

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

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。

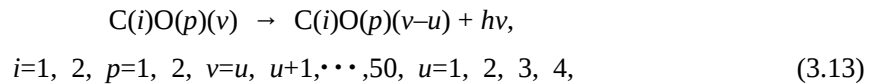


$$(V-T)_{i,p}^v = -\sum_M k_{i,p,M}^{v,v-1} \left(N_{i,p}^v N_M - N_{i,p}^{v-1} N_M \exp\left[-\Delta E_{i,p}^v / kT\right] \right), \quad (3.12)$$

ここで $k_{i,p,M}^{v,v-1}$ 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。

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。



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

ここで $A_{i,p}^{v+u,v}$ 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 へ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。 $A_{i,p}^{v+u,v}$ 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⁾。 $A^1\Pi$ 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 $X^1\Sigma^+$ 、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。

$$C(i)O(p)(X^1\Sigma^+, v) + C(j)O(q)(X^1\Sigma^+, w) \rightarrow C(i)O(p)(a^3\Pi) + C(j)O(q)(X^1\Sigma^+, m), \\ i=1, 2, p=1, 2, j=1, 2, q=1, 2, v=1,2,\dots,50, w=1,2,\dots,50, E_{i,p}^v + E_{j,q}^w \geq E_{V-E}, \quad (3.15)$$

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、 $E_{V-E} \simeq 6\text{eV}$ 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 $a^3\Pi$ は寿命10ms の準安定準位である⁵⁵⁾。

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

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。

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

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

ここで $u_{\max}=50$ 、 k_{V-E} は反応式(3.15)の速度定数である。 k_{V-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。

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

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 $E/N=80\text{Td}$ ($p=6\text{Torr}$, $\text{CO}/\text{Ar}=50/50$) 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。

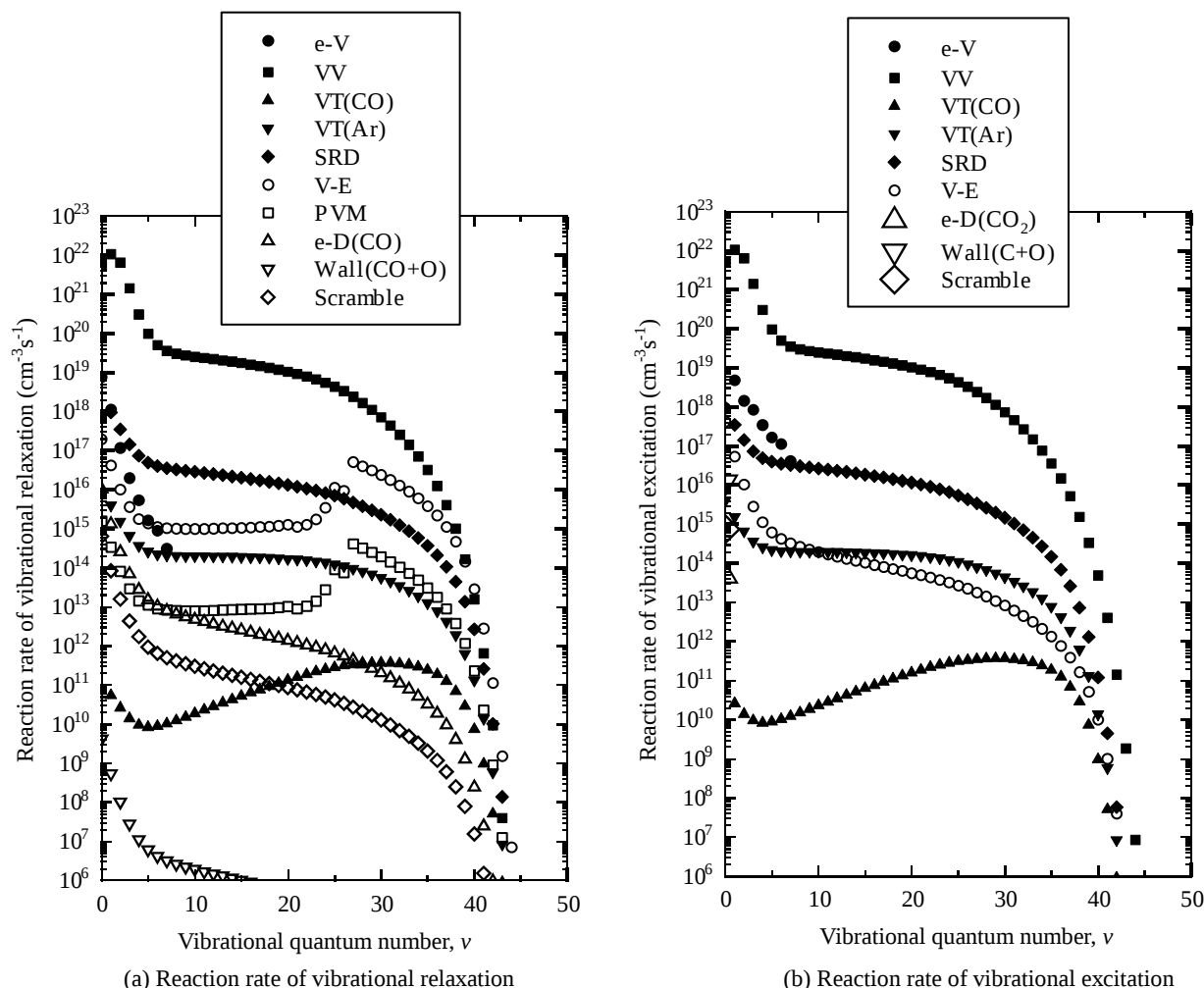


Fig. 3.1 Reaction rate of vibrational relaxation and excitation of CO molecules by each process.

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、 $v=1\sim7$ 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

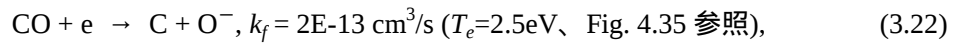
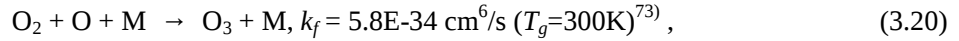
ここでは反応生成物の生成量および同位体組成の計算方法についての説明を行う。本計算モデルにおいては、管壁に吸着した固相の CO₂ 分子 CO₂(s)および C 原子 C(s)を最終生成物として計算を行った。CO₂(s)および C(s)の生成量および同位体組成を計算するために考慮した化学種および素反応過程を以下に示す。CO 分子の関与する素反応過程は、3.1.6 項で説明した振動分布関数に関する速度式中の反応項を計算するのにも用いられている。

3.2.1 化学種

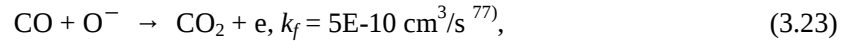
計算モデルにおいて考慮した化学種は、気相の CO、CO₂、C、O、O₂ および固相の化学種 CO₂(s)、C(s)である。これ以外にも生成することが予想される様々な化学種が存在するが、以下に述べる理由により計算モデルの中では考慮しなかった。

1) O₃、O⁻

主に以下の反応により O₃、O⁻が生成する可能性がある。



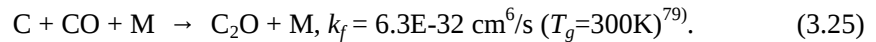
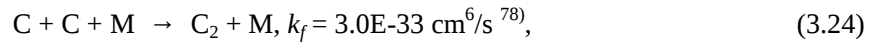
本研究の計算結果においては O₂ および O の数密度が低かったこと、および O₃ が生成した場合には液体窒素で冷却した管壁に紫色の液体となって凝縮するが、本研究の CO プラズマの場合には、生成が確認されなかったことから、O₃ および O⁻は無視した⁷⁴⁻⁷⁶⁾。しかし、負イオン O⁻は非常に活性であり、例えば、O⁻と CO 分子反応による CO₂ 生成反応の速度定数は非常に大きいという報告がある。



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) C₂、C₂O、C₃O₂

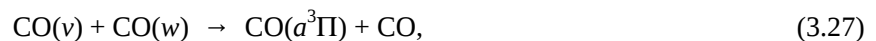
C₂、C₂O、および C₃O₂ 分子は、管壁に析出する C₃O₂ ポリマー生成に深くかかわっているため、そのモデル化は非常に重要である。



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。

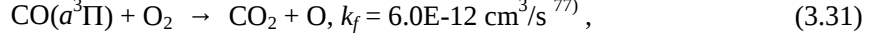
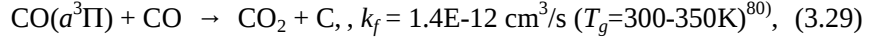
3) 準安定準位の化学種 CO*, O₂*, O*, Ar*

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(*a*³Π)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。





$\text{CO}(a^3\Pi)$ は以下の反応により CO_2 や C 原子を生成する。

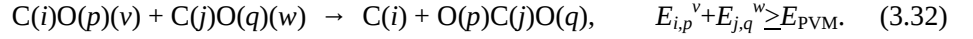


しかし、計算モデルを簡略化するため、および速度データが少ないことから、計算モデルでは考慮しなかった。 $\text{CO}(a^3\Pi)$ をモデルに加えることは、今後の重要な課題の一つである。

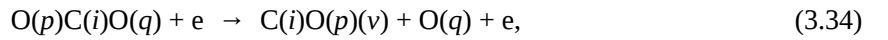
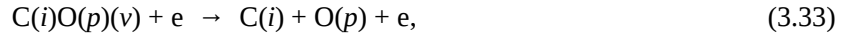
3.2.2 素反応

反応項において考慮した化学反応を以下に示す。

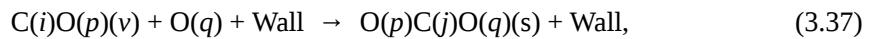
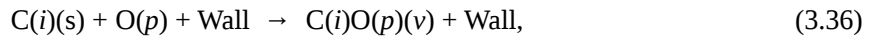
(1) Purely vibrational mechanism (PVM) reaction



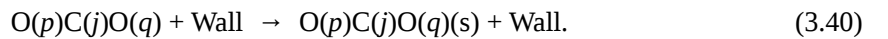
(2) Electron impact dissociation



(3) Heterogeneous reaction



(4) Stable products formation

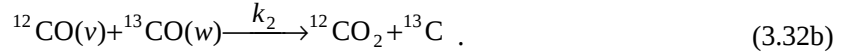
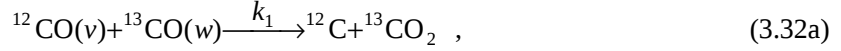


ここで、 $v=1,2,\dots,50$ 、 $w=1,2,\dots,50$ は CO 分子の振動量子数、 $E_{\text{PVM}} \simeq 6\text{eV}$ は PVM 反応(3.32)の活性化エネルギーであり^{56, 102)}、 $i=1,2$ 、 $j=1,2$ および $p=1,2$ 、 $q=1,2$ はそれぞれ炭素および酸素の同位体を表す。すなわち、



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。



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 $\tau_D=r^2p/8D_0$ 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⁾。

$$R = N / \tau \quad (3.43)$$

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

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 $D_0=209(100/280)^{3/2}\text{cm}^2/\text{s}$ である⁸⁶⁾ので、 $\tau_{D38}=0.35 \times 0.35 \times 6/(8 \times 209 \times (100/280)^{3/2})=2.1 \times 10^{-3}\text{s}$ となる。一方、100K での O 原子の熱速度は $3.6 \times 10^4\text{cm/s}$ 、反応確率 $\gamma_{\text{O-O}}$ は参考文献 85)からおよそ 2×10^{-3} と見積もれるので、表面反応の特性時間は、 $\tau_{R38}=2 \times 0.35/(2 \times 10^{-3} \times 3.6 \times 10^4)=9.7 \times 10^{-3}\text{s}$ 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。

$$R_{38}=N_{\text{O}} / \tau \simeq \gamma_{\text{O-O}} (\bar{u}_{\text{O}}/d) N_{\text{O}} \quad (3.45)$$

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 $\gamma_{\text{O-CO}}$ を参考文献 87)から 4×10^{-7} と見積もれば、 $\tau_{R37}=2 \times 0.35/(4 \times 10^{-7} \times 3.6 \times 10^4)=4.9 \times 10^1\text{s}$ 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。

$$R_{37}=N_{\text{O}} / \tau \simeq \gamma_{\text{O-CO}} (\bar{u}_{\text{O}}/d) N_{\text{O}} \quad (3.46)$$

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 $\gamma_{\text{O-C}}$ 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 $\gamma_{\text{O-C}}$ をパラメータとして、 $\tau_{R36}=2$

$\times 0.35/(\gamma_{O-C} \times 3.6 \times 10^4) = 1.9 \times 10^{-5}/\gamma_{O-C}$ のように表される。逆に $\tau_D = \tau_R$ と置いたときの γ_{O-C} の値を求めると、 $\gamma_{O-C}^* = 9.4 \times 10^{-3}$ となるので、 γ_{O-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_{O-C} はパラメータとして次式のように表される。

$$R_{36} = N_O / \tau \approx \gamma_{O-C} (\bar{u}_O / d) N_O \leq \gamma_{O-C}^* (\bar{u}_O / d) N_O$$

$$\gamma_{O-C} \leq \gamma_{O-C}^* = 9.4 \times 10^{-3} \quad (3.47)$$

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 $D = 3.1 \times 10^4 \times (100/400)^{3/2} \text{ cm}^2 \text{ Pa/s}$ ⁷⁸⁾であるので、 $\tau_{D39} = 0.35 \times 0.35 \times (6/760 \times 101325)/(8 \times 3.1 \times 10^4 \times (100/400)^{3/2}) = 3.1 \times 10^{-3} \text{ s}$ 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 $D = 0.152 \times (100/296.1)^{3/2} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1 atm) ⁸⁸⁾であるので、 τ_{D40}

Table 3.1 Characteristic time

	τ_D (s)	τ_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}	$1.7 \times 10^{-5}/\gamma_C$
(3.40)	4.1×10^{-3}	$3.2 \times 10^{-5}/\gamma_{CO_2}$

$= 0.35 \times 0.35 \times 6/760/(8 \times 0.152(100/296.1)^{3/2}) = 4.1 \times 10^{-3} \text{ s}$ 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 γ_C 、 γ_{CO_2} をパラメータとすれば、 $\tau_{R39} = d/(\gamma_C \times \bar{u}_C) = 1.7 \times 10^{-5}/\gamma_C$ および $\tau_{R40} = d/(\gamma_{CO_2} \times \bar{u}_{CO_2}) = 3.2 \times 10^{-5}/\gamma_{CO_2}$ と表される。ここで、 $\bar{u}_C = 4.2 \times 10^4 \text{ cm/s}$ と $\bar{u}_{CO_2} = 2.2 \times 10^4 \text{ cm/s}$ 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 $\gamma_C^* = 5.3 \times 10^{-3}$ 、 $\gamma_{CO_2}^* = 7.9 \times 10^{-3}$ 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 γ_C 、 γ_{CO_2} をパラメータとして次式のように表される ⁶⁰⁾。

$$R_{39} = N_C / \tau \approx \gamma_C (\bar{u}_C / d) N_C \leq \gamma_C^* (\bar{u}_C / d) N_C$$

$$\gamma_C \leq \gamma_C^* = 5.3 \times 10^{-3} \quad (3.48)$$

$$R_{40} = N_{CO_2} / \tau \approx \gamma_{CO_2} (\bar{u}_{CO_2} / d) N_{CO_2} \leq \gamma_{CO_2}^* (\bar{u}_{CO_2} / d) N_{CO_2}$$

$$\gamma_{CO_2} \leq \gamma_{CO_2}^* = 7.9 \times 10^{-3} \quad (3.49)$$

CO₂ 損失の反応確率 γ_{CO_2} に関してはほとんどの計算において以下の値を用いた。

$$\gamma_{CO_2} = 1 \times 10^{-3}, p_{CO_2} > p_{CO_2}^*; \gamma_{CO_2} = 0, p_{CO_2} \leq p_{CO_2}^*, \quad (3.50)$$

ここで p_{CO_2} は CO₂ の分圧、 $p_{CO_2}^* = 1.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 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 $3E-9 \text{ cm}^3/\text{s}$ ⁷⁷⁾ 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）。

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

	Reactions	k_f (cm ³ /s)	R_f (cm ⁻³ s ⁻¹)	T_g (K)
(3.32)	CO(v) + 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=80Td</i>
(3.34)	CO ₂ + e → CO + O + e	1.86E-10	4.82E+13	<i>E/N=80Td</i>
(3.35)	O ₂ + e → O + O + e	5.52E-11	8.76E+11	<i>E/N=80Td</i>
(3.36)	C + O + Wall → CO + Wall	5.20E+04	1.23E+16	100
(3.37)	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)	CO ₂ + Wall → CO ₂ (s) + Wall	3.13E+04	2.13E+18	100

Bold type : Unit: 1/s

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

	Reactions	k_f (cm ³ /s)	k_r (cm ³ /s)	R_f (cm ⁻³ s ⁻¹)	R_r (cm ⁻³ s ⁻¹)	T_g (K)	Reference
(3.51)	CO + O + M $\rightleftharpoons$ CO ₂ + M	1.2E-36	<i>2.0E-102</i>	4.74E+10	7.88E-71	300	91)
(3.52)	O + O + M $\rightleftharpoons$ O ₂ + M	1.1E-33	<i>6.0E-95</i>	3.58E+07	1.45E-64	300	91)
(3.53)	C + O + M $\rightleftharpoons$ CO + M	4.8E-33	<i>1.6E-212</i>	1.59E+08	2.67E-177	300	92)
(3.54)	CO + O ₂ $\rightleftharpoons$ CO ₂ + O	6.2E-23	<i>1.6E-22</i>	7.44E+07	2.58E+03	1000	93)
(3.55)	O ₂ + C $\rightleftharpoons$ CO + O	3.3E-11	<i>1.2E-111</i>	3.31E+13	8.19E-83	300	79)
(3.56)	CO ₂ + C $\rightleftharpoons$ CO + CO	<1.0E-14	<i><1.0E-110</i>	<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	C	O ₂	O	CO ₂ (s)	C(s)	M	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 $t = 0.35$ s and $E/N=80$ Td

$v^* \geq 27$

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。

$$\begin{aligned}
 (Chem.)_{i,p}^v = & - \sum_{j=1}^2 \sum_{q=1}^2 \sum_w k_{pvm} N_{i,p}^v N_{j,q}^w - k_{33} N_e N_{i,p}^v - \delta_{C(i)O(p)} f_{i,p}^v R_{37} \\
 & + \sum_{q=1}^2 \zeta_{p,q} \eta_i k_{34} N_e N_{O(p)C(i)O(q)} + \delta_{C(i)(s)} \eta_{i,p}^v k_{36} N_{O(p)},
 \end{aligned} \quad (3.57)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $C(i)$, $O(q)C(i)O(p)$, $C(i)(s)$, $O(q)C(i)O(p)(s)$, $O(q)O(p)$, $C(i)O(p)$ の数密度 [cm^{-3}] であり、 $f_{i,p}^v$ 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

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变化は、次に示す Boltzmann 方程式によって表される。

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

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

項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 $m \ll M$ 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 $v_d \ll \bar{u}$ 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。

$$F(\mathbf{v}, t) = \tilde{f}_0(\mathbf{v}, t) + \frac{v_z}{v} \tilde{f}_1(\mathbf{v}, t), \quad v = |\mathbf{v}|, \quad (3.70)$$

(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($m_e/M \ll 1$ や $T_g/T_e \ll 1$ 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。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_0 = & \frac{1}{3} \left(\frac{2e_0}{m} \right)^{1/2} \frac{E(t)}{\varepsilon^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon f_0) + \frac{1}{\varepsilon^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\varepsilon^{3/2} \frac{2m}{M} v^{el}(\varepsilon) f_1 \right) \\ & + \sum_k \left[\left((\varepsilon + \varepsilon_k^{in}) / \varepsilon \right) v_k^{in}(\varepsilon + \varepsilon_k^{in}) f_0(\varepsilon + \varepsilon_k^{in}) - v_k^{in}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) \right], \end{aligned} \quad (3.71a)$$

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

ここで、 $f_0(\varepsilon, t)$, $f_1(\varepsilon, t)$ 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。

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

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

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。

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

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

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す^{95, 96)}。

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{df_n(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 0, \quad n = 0, 1, \quad (3.75)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} f_n(\varepsilon) = 0, \quad n = 0, 1, \quad (3.76)$$

また規格化条件は以下に示すとおりである。

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

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 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{16}O だけでなく ^{14}C 、 ^{18}O 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を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 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 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($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ の振動温度は束縛しない)。C(i)O(p)分子の振動温度 $T_{v,i,p}$ 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。

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

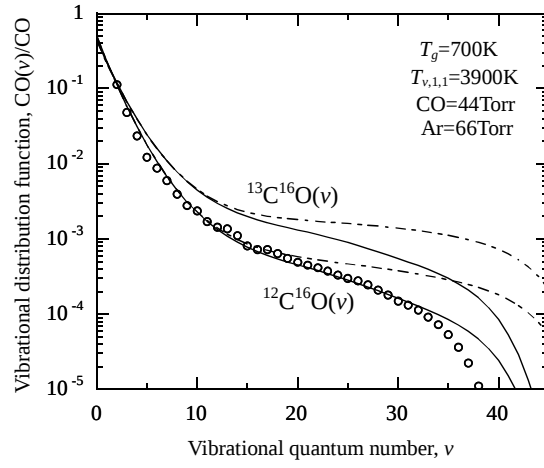
まず、この V-V、V-T、SRD、V-E 項のみを含み、振動温度固定により外部励起が表現された計算モデルを用いて、VDF の実験値再現を試みた。第 2 章でも述べたように、本研究では VDF の測定は行わなかったため、VDF の実験値は参考文献 44,55,57)から引用した。それらの結果を Fig. 4.1 に示す。これらの計算において、並進温度、ガス組成は文献内に記載されていた実際の実験値を用い、振動温度に関しては文献内に明確な値が示されていないため、VDF の計算値が最もよく VDF の実験値を再現するような値を勝手に選び採用した。第 3 章で述べたように、高い振動準位の領域($v>25$)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ため、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 $Z(T_g)[\text{cm}^3/\text{s}]$ 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。

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

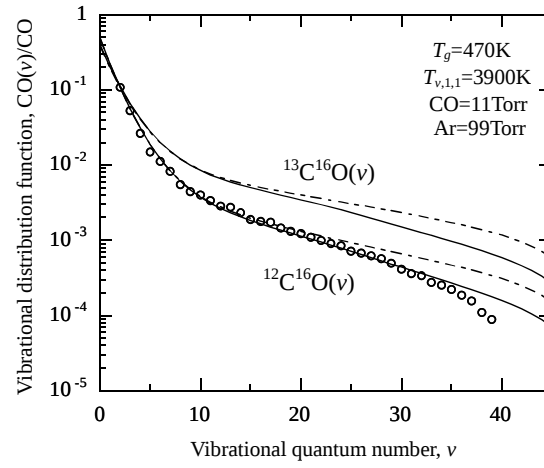
$$\Theta=1, E_{i,p}^v + E_{j,q}^w \geq E_{V-E}; \quad \Theta=0, E_{i,p}^v + E_{j,q}^w \leq E_{V-E}, \quad (4.3)$$

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 $0.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ を得ている⁵⁵⁾。これは反応確率に換算した場合 $1.9\text{--}2.6 \times 10^{-4}$ 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。

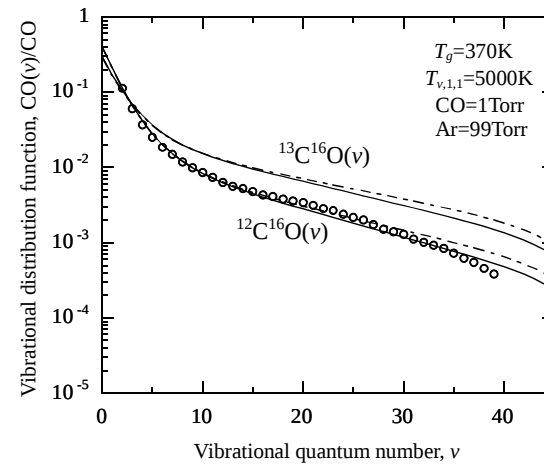
次に、本研究の計算モデルによって $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の選択的振動励起が再現できているかを検証するために、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の VDF と $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ の VDF が共に得られている実験結果と本研究の計算結果との比較を行った。 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ の VDF に対する詳細な実験結果は、Farrenq らによって CO/He/N₂/O₂ 混合ガスグロー放



(a) Comparison with Porshnev's experimental result⁵⁵⁾



(b) Comparison with Porshnev's experimental result⁵⁵⁾



(c) Comparison with Rich's experimental result⁵⁷⁾

Fig. 4.1 Comparison between experimental VDFs ($\circ$) 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、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 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。

$$^{13}\beta(v) = \frac{^{13}\text{CO}(v)/^{12}\text{CO}(v)}{\sum_{v=0}^{v_{\max}} ^{13}\text{CO}(v) / \sum_{v=0}^{v_{\max}} ^{12}\text{CO}(v)} , \quad (4.4)$$

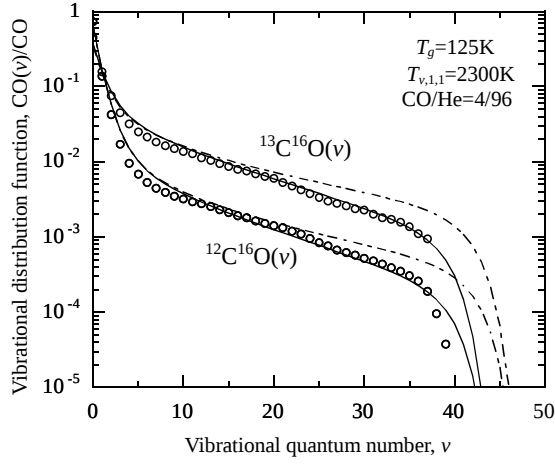
その結果を Fig. 4.2(b)に示すが、この図からも計算モデルが、実験データの同位体選択性をよく再現できていることが確認できる。

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、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 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。

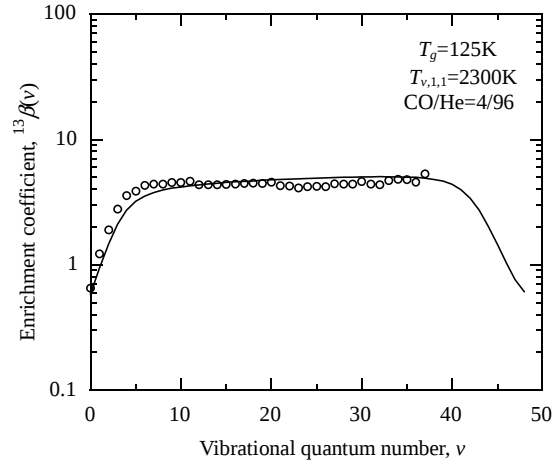
$$^{13}\beta(\text{VDF}) = \frac{\sum_{v=v^*}^{v_{\max}} ^{13}\text{CO}(v) / \sum_{v=v^*}^{v_{\max}} ^{12}\text{CO}(v)}{\sum_{v=0}^{v_{\max}} ^{13}\text{CO}(v) / \sum_{v=0}^{v_{\max}} ^{12}\text{CO}(v)} , \quad (4.5)$$

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_i^v と一致する振動準位を表している。すなわち、 $E_{i,p}^{27} \simeq 6\text{eV}$ である。高い並進温度領域において両者は比較的良好に一致しているが、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 of 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

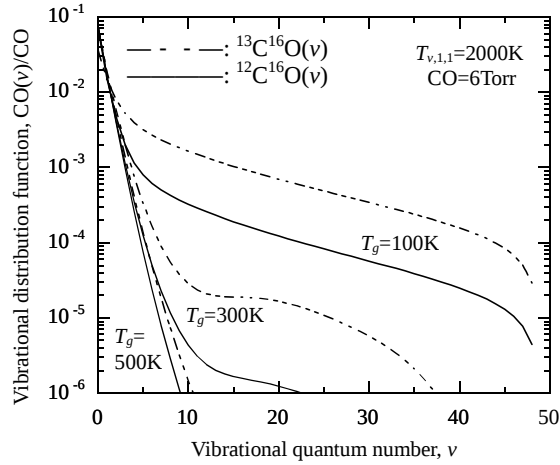


(a) Vibrational distribution function

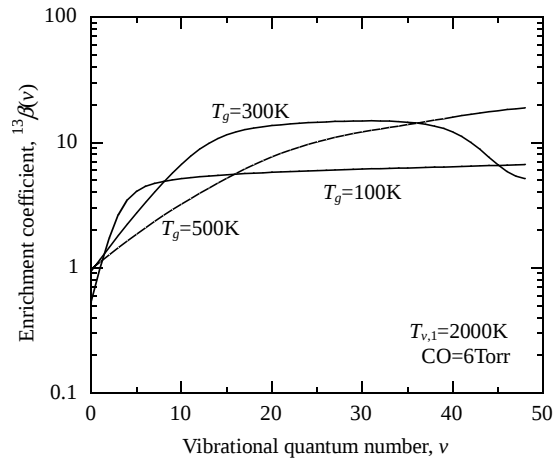


(b) Enrichment coefficient

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, N₂ and O₂ are omitted).

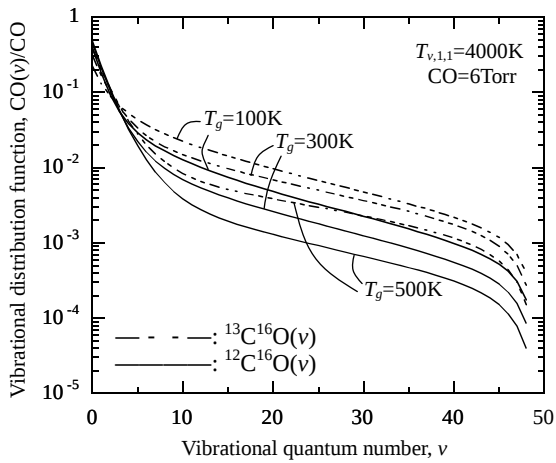


(a) Vibrational distribution function

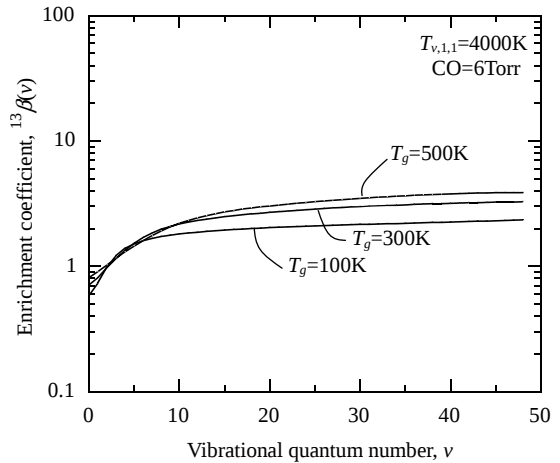


(b) Enrichment coefficient

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



(a) Vibrational distribution function



(b) Separation factor

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

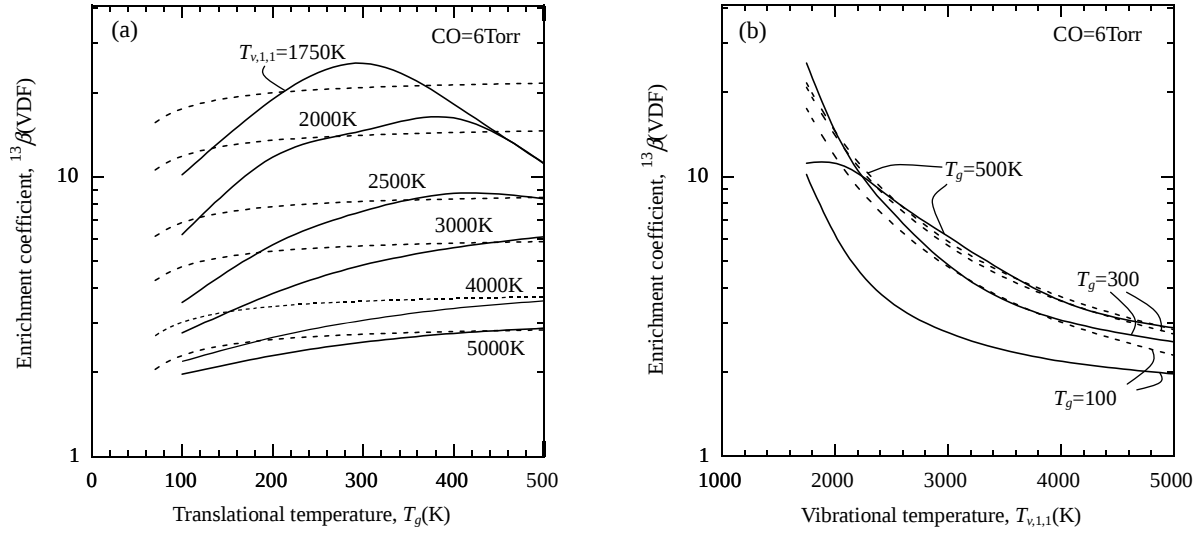
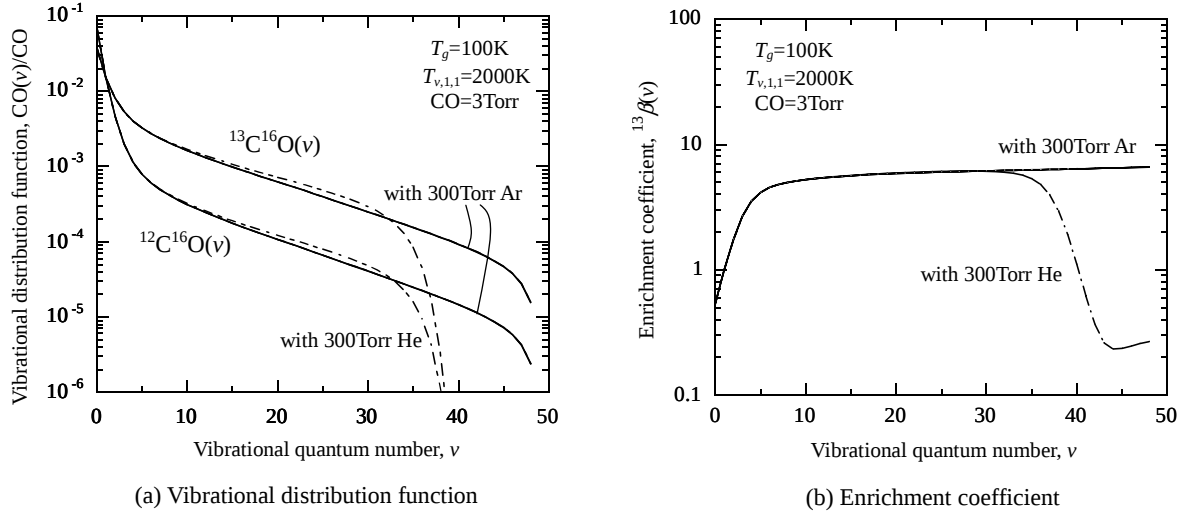


Fig. 4.5 Calculated enrichment coefficient by analytical solution, eq. (2.13), (-----) and our numerical model (—); (a) as a function of translational temperature and (b) as a function of vibrational temperature.



(a) Vibrational distribution function

(b) Enrichment coefficient

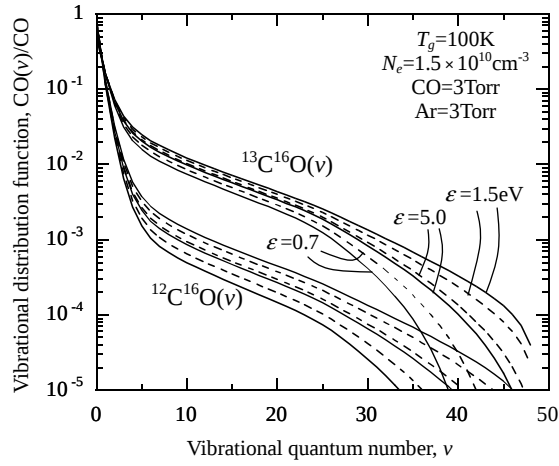
Fig. 4.6 Calculated VDFs and enrichment coefficient for CO molecules in each vibrational level.

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。

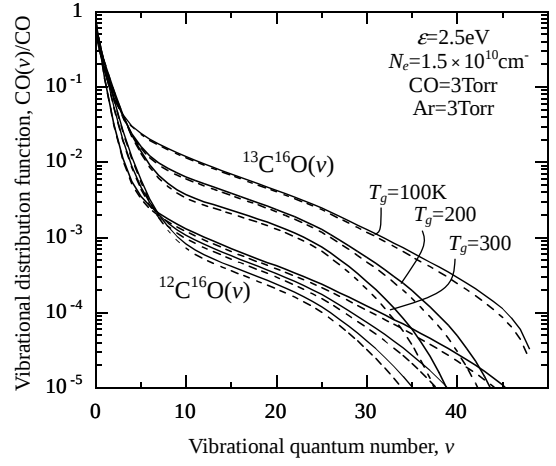
振動エネルギーをパラメータとした計算結果の最後として、本研究において Ar を希釈ガスとして選択した理由を説明するための計算結果を Fig. 4.6 に示す。Farrenq らの実験において He で希釈された CO グロー放電により、振動励起分子に対する高い分離係数が得られているにもかかわらず、本研究で Ar を希釈ガスに用いた理由は、He を CO プラズマ中に加えると、その強い V-T 作用により高い振動準位の CO 分子が消滅してしまうことが知られているためである^{17,100}。本研究では、振動励起分子に対する高い分離係数を得ることではなく、最終生成物に対する高い分離係数を得ること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

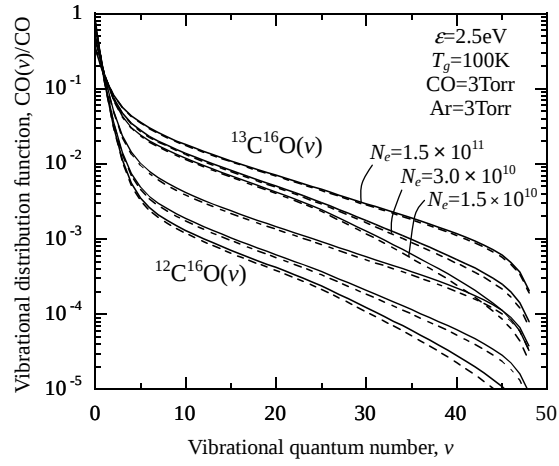
次に e-V 項を計算モデルに組み込み、その有効性および平均電子エネルギーと電子エネルギー分布関数(EEDF)が振動分布関数(VDF)と分離係数に及ぼす影響についての検証を行った。電子密度は、放電電流実験値・ドリフト速度から推算した値を、電子エネルギー分布としてはマクスウェル分布とドリベスティン分布を用いた。プラズマ中での電子衝突反応の反応速度を計算する際、マクスウェル分布が広く用いられている。しかし、グロー放電プラズマ中では EEDF は、マクスウェル分布からはかけ離れていて、よりドリベスティン分布に近いことが古くから認識されている¹⁰¹。それら 2 つの分布関数を用いて計算された VDF 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



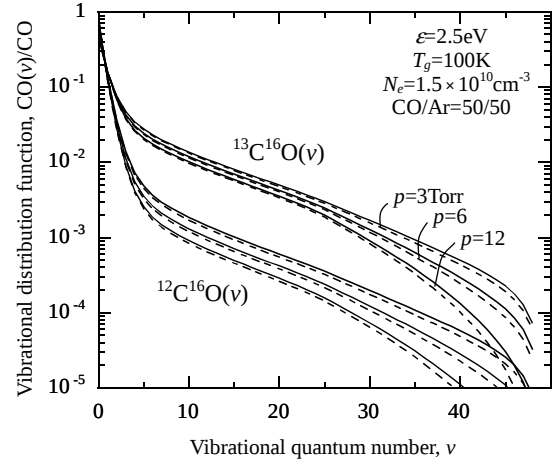
(a) For different mean electron energy, ϵ (eV)



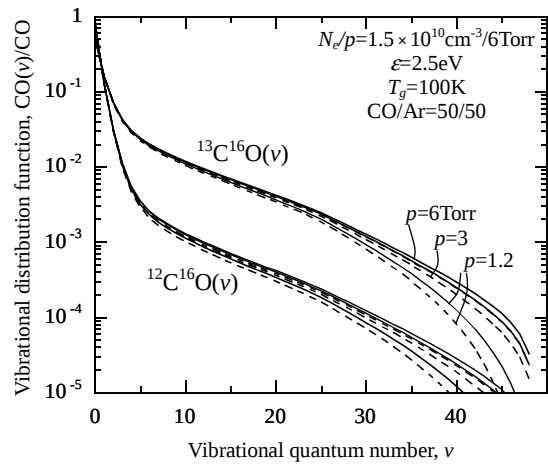
(b) For different translational temperature, T_g (K)



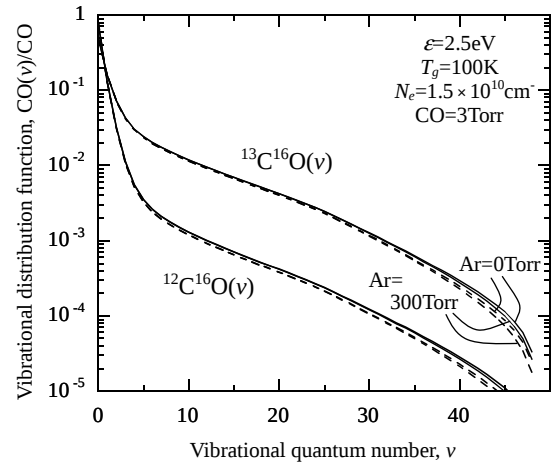
(c) For different electron density, N_e (cm^{-3})



(d) For different pressure, p (Torr)
(electron density is constant)

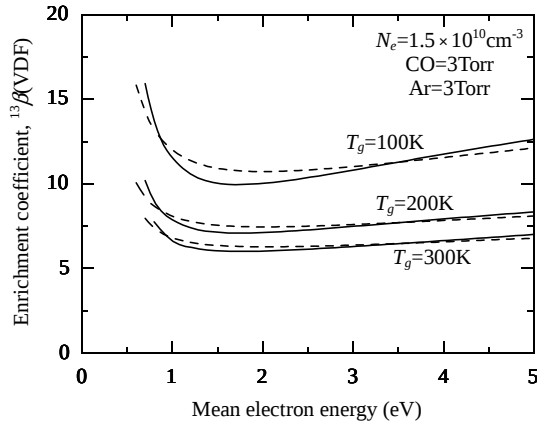


(e) For different pressure, p (Torr)
(ionization degree is constant)

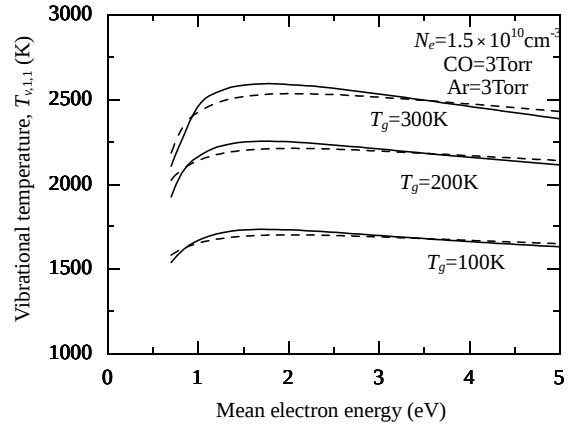


(f) For different Ar partial pressure (Torr)

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

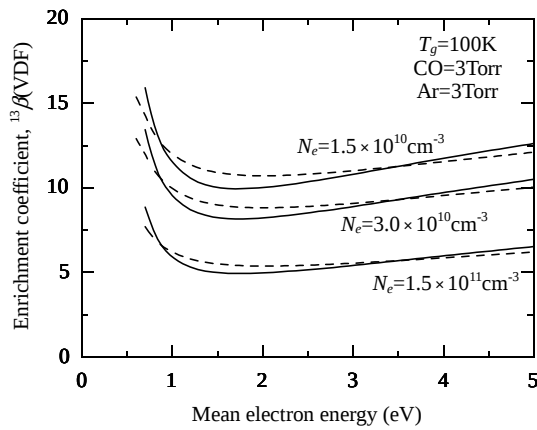


(a) Enrichment coefficient

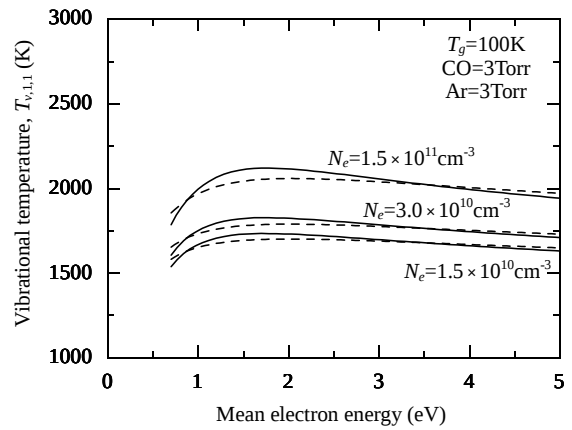


(b) Vibrational temperature

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

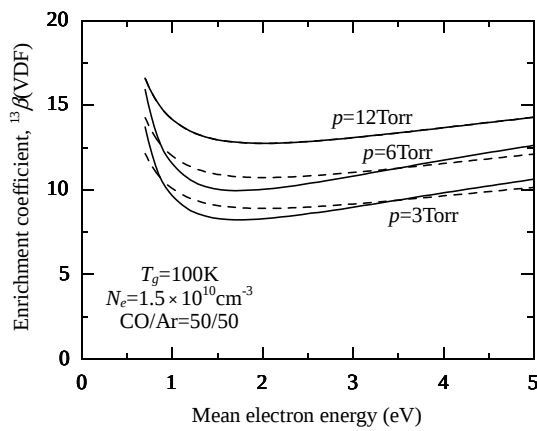


(a) Enrichment coefficient

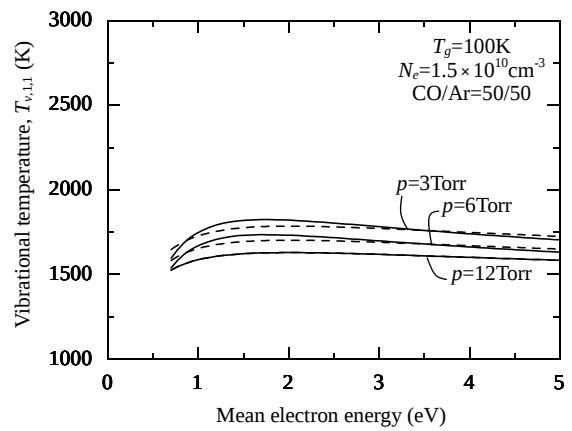


(b) Vibrational temperature

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



(a) Enrichment coefficient



(b) Vibrational temperature

Fig. 4.10 Calculated ^{13}C 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、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 $T_g=100\text{K}$ および $I=2\text{mA}$ 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 $\text{Ar}/(\text{CO}+\text{Ar})=0.5$ に固定して計算を行う。

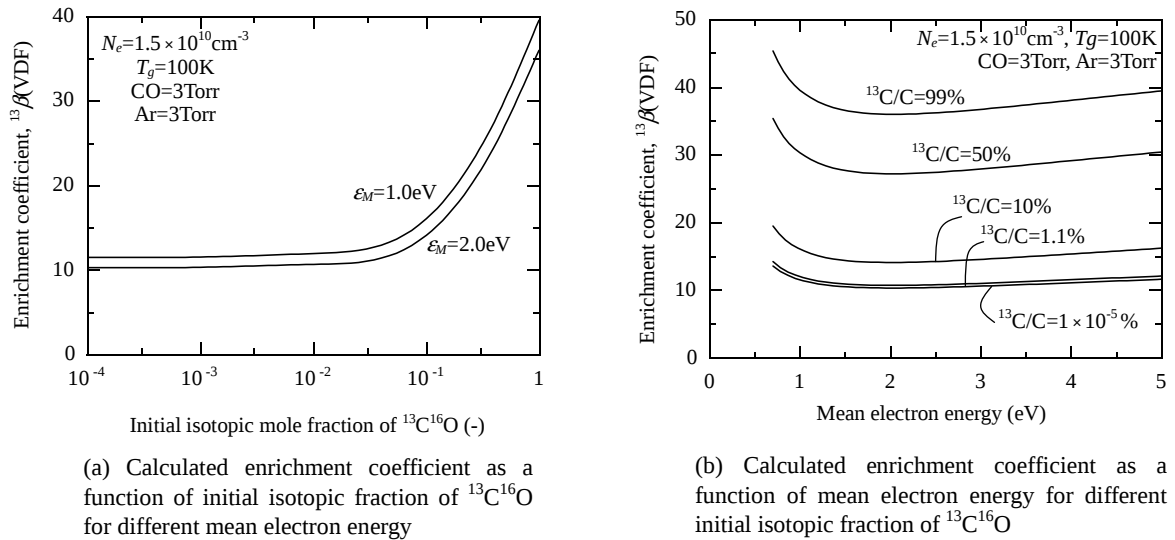


Fig. 4.11 Influence of difference in initial isotopic mole fraction of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (Maxwellian distribution is used in these calculations).

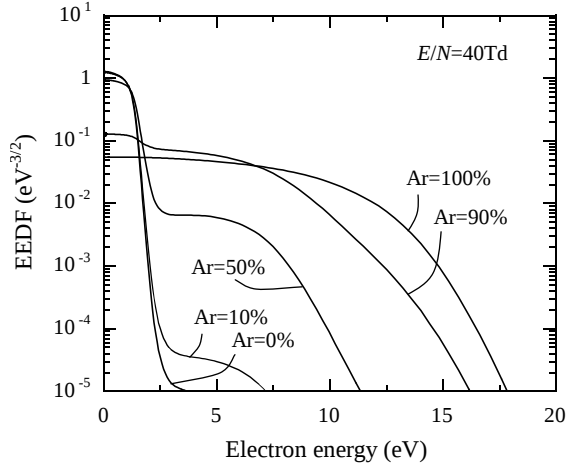
平均電子エネルギーをパラメータとした解析結果の最後に、初期同位体分率が分離係数に及ぼす影響を Fig. 4.11 に示す。 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 系において、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 分率が 10%を超えたあたりから、 ^{13}C 分離係

数は急激に増加し始め、99%の $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 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。

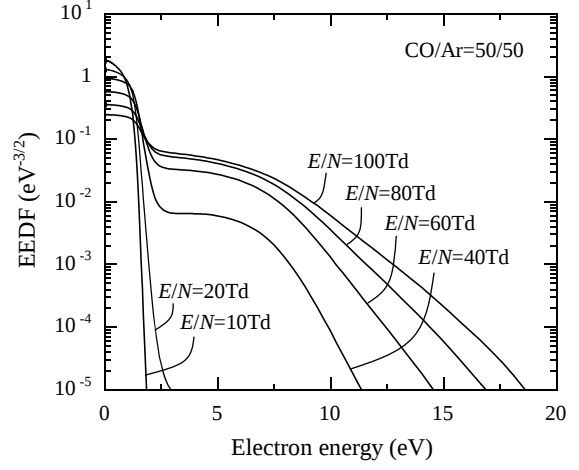
4.1.3 換算電界をパラメータとした解析結果

次に、換算電界 $E/N[\text{Td}]$ (ここで、 E は電界強度 $[\text{V}/\text{cm}]$ 、 N は分子数密度 $[\text{1}/\text{cm}^3]$ を表す。また換算電界の単位 Td(タウンゼント)は $1[\text{Td}]=1\text{E-}17[\text{V}\cdot\text{cm}^2]$ 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。

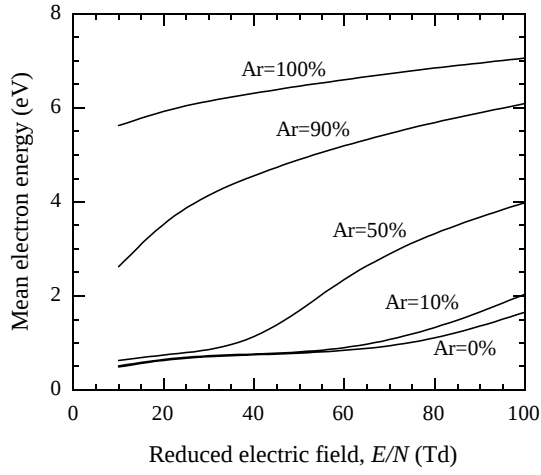
Fig. 4.14 には振動励起分子に対する分離係数の換算電界、Ar 濃度、放電電流値依存性が示されている。4.1.2 項の解析においては、平均電子エネルギー、電子密度といった実験において直接監視・制御できないパラメータを必要とした。しかし、Boltzmann 方程式を解くことにより、Fig. 4.14 では換算電界、Ar 濃度、放電電流という実験において直接監視・操作可能な3つのパラメータを与えれば、分離係数を求めることが可能となっている。Fig. 4.14 の結果から、高い分離係数を得るためには、低い電流値、低い Ar 分率、低い換算電界が必要だという定性的な知見が得られる。この定性的な傾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



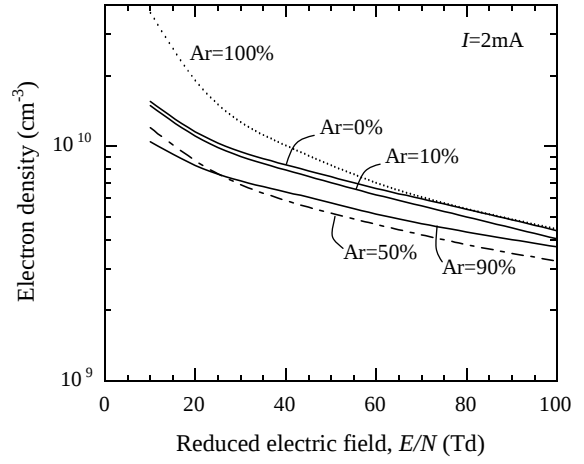
(a) Calculated results of EEDF as a function of electron energy for different Ar mole fraction.



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

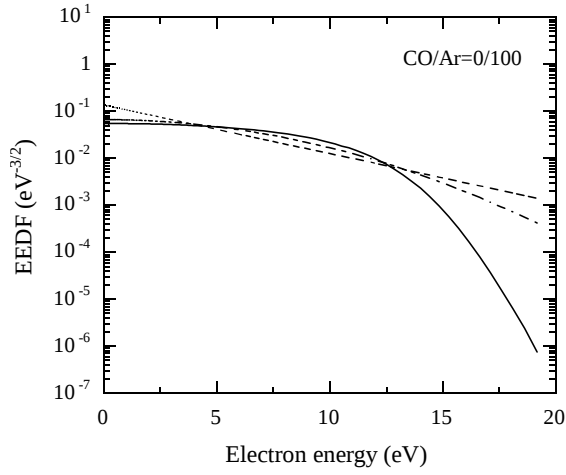


(c) Calculated results of mean electron energy as a function of reduced electric field for different Ar mole fraction.

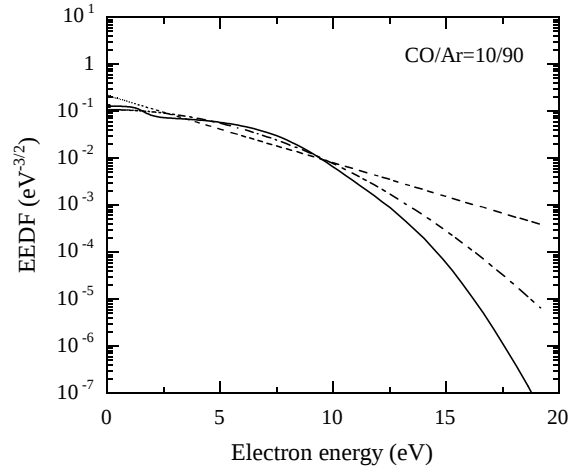


(d) Calculated results of electron density as a function of reduced electric field for different Ar mole fraction.

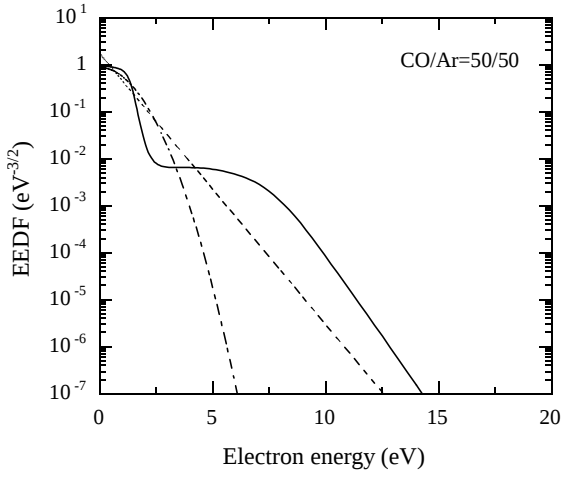
Fig. 4.12 Calculated results of Boltzmann equation for electron energy distribution function ($T_g=100\text{K}$).



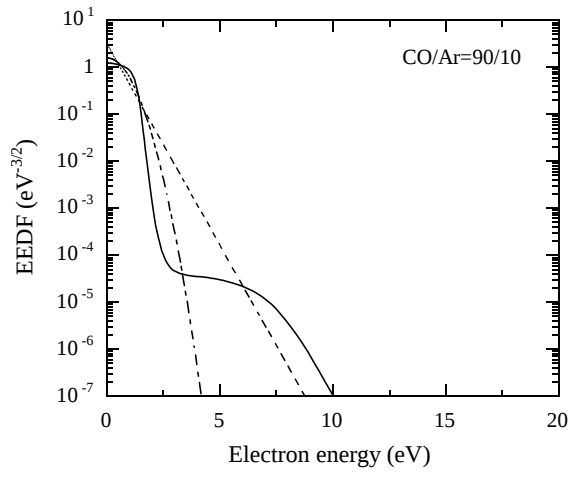
(a) CO/Ar=0/100



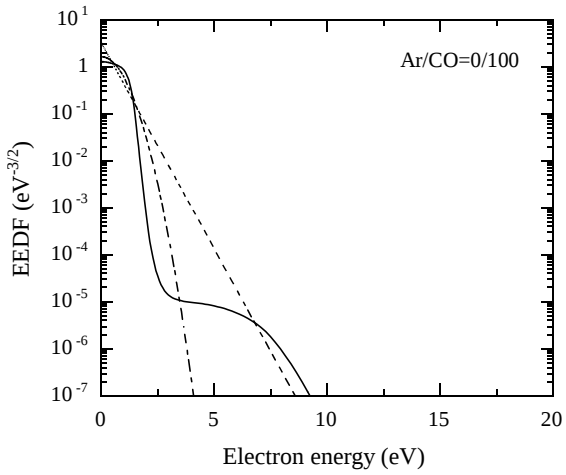
(b) CO/Ar=10/90



(c) CO/Ar=50/50

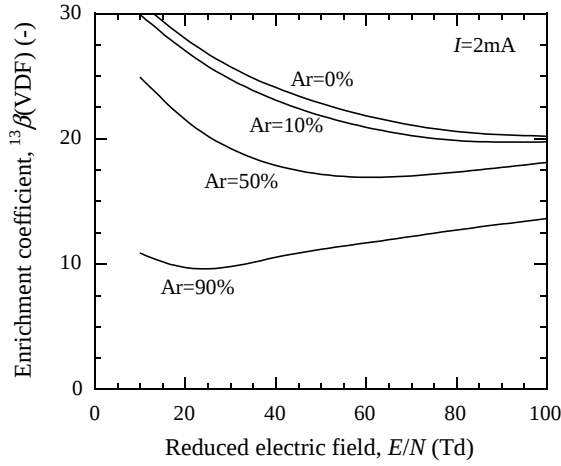


(d) CO/Ar=90/10

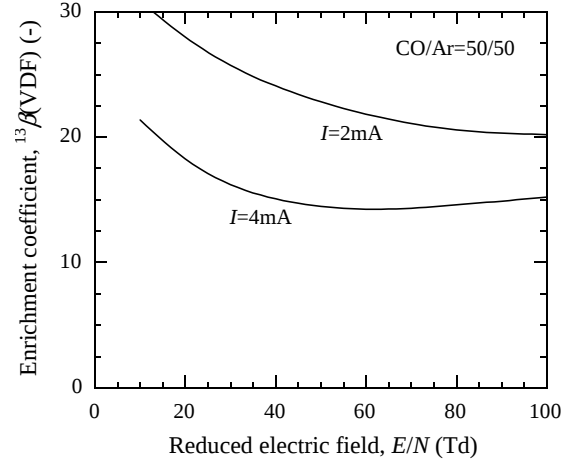


(e) Ar/CO=0/100

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

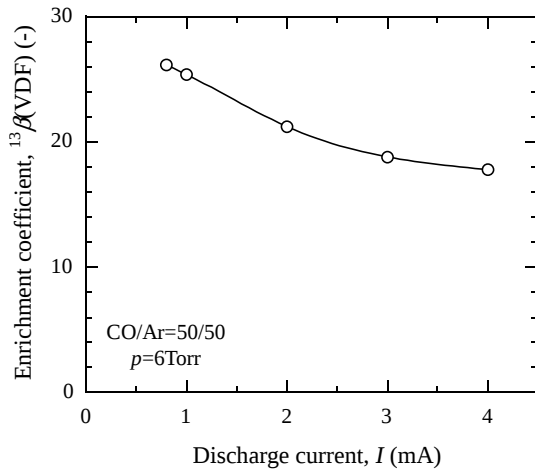


(a) Calculated results of enrichment coefficient as a function of reduced electric field E/N for different Ar mole fraction.

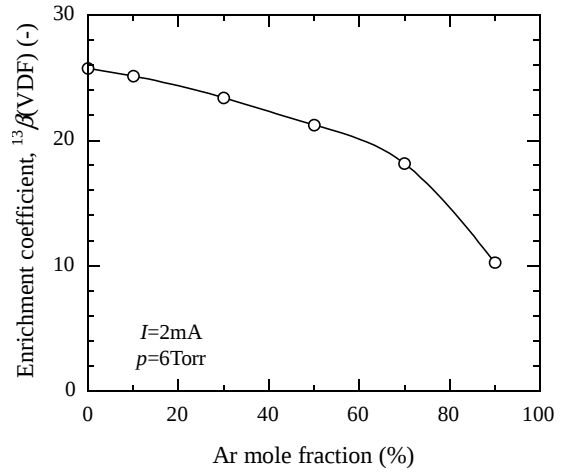


(b) Calculated results of enrichment coefficient as a function of reduced electric field E/N for different discharge current.

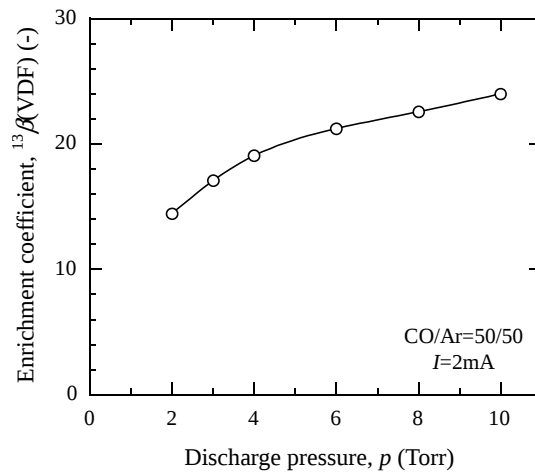
Fig. 4.14 Calculated ^{13}C enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy ($T_g=100\text{K}$).



(a) Dependence on discharge current.



(b) Dependence on Ar mole fraction



(c) Dependence on discharge pressure.

Fig. 4.15 Calculated ^{13}C 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 ($T_g=100\text{K}$).

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。

$$\theta_C(\text{PVM})=n_C(\text{PVM})/n_{\text{CO}}, \quad (4.6)$$

$$\theta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})=n_{\text{CO}_2}(\text{PVM})/n_{\text{CO}}, \quad (4.7)$$

ここで $n_C(\text{PVM})$ と $n_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ はそれぞれ PVM 反応によって生成する C と CO_2 の生成量、 $\theta_C(\text{PVM})$ と $\theta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ はその反応収率、 n_{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。

$$^{13}\beta_C(\text{PVM})=[n_{^{13}\text{C}}(\text{PVM})/n_{^{12}\text{C}}(\text{PVM})]/[n_{^{13}\text{CO}}/n_{^{12}\text{CO}}], \quad (4.8)$$

$$^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})=[n_{^{13}\text{CO}_2}(\text{PVM})/n_{^{12}\text{CO}_2}(\text{PVM})]/[n_{^{13}\text{CO}}/n_{^{12}\text{CO}}], \quad (4.9)$$

ここで $^{13}\beta_C(\text{PVM})$ と $^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ は、PVM 反応で生成する C と CO_2 に対する ^{13}C 分離係数、 $n_{^{12}\text{C}}(\text{PVM})$, $n_{^{13}\text{C}}(\text{PVM})$, $n_{^{12}\text{CO}_2}(\text{PVM})$, $n_{^{13}\text{CO}_2}(\text{PVM})$ は PVM 反応で生成する ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ の生成量、 $n_{^{12}\text{CO}}$ と $n_{^{13}\text{CO}}$ は ^{12}CO と ^{13}CO 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。

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

$$\Theta=1, E_{i,p}^v + E_{j,q}^w \geq E_{\text{PVM}}; \quad \Theta=0, E_{i,p}^v + E_{j,q}^w < E_{\text{PVM}}, \quad (4.11)$$

ここで $P_{\text{PVM}}[-]$ 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 $10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$ のオーダーであると報告している¹⁰²⁾。本研究においては $P_{\text{PVM}}=1.0 \times 10^{-7}[-]$ 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 $P_{\text{PVM}}=1.0 \times 10^{-7}[-]$ は速度定数に換算した場合 400–740K の温度範囲に対して $3.4\text{--}4.5 \times 10^{-17} [\text{cm}^3/\text{s}]$ 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

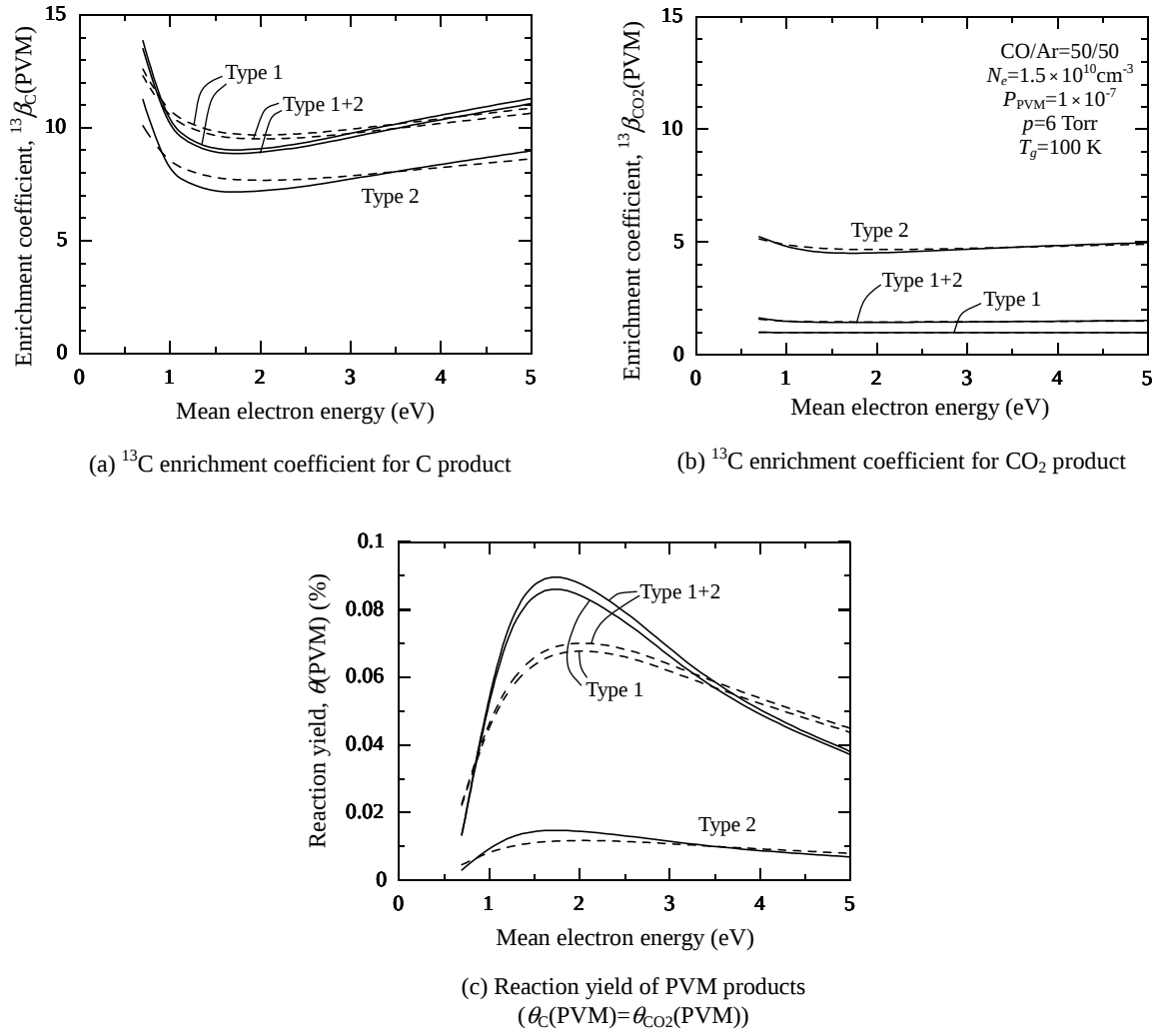


Fig. 4.16 Calculated results for PVM products by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one (—) (residence time: 0.1s).

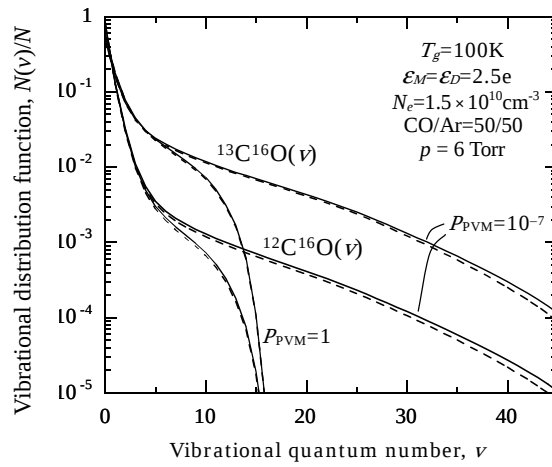


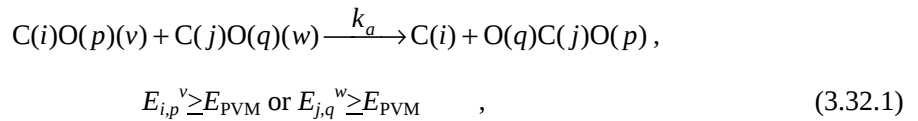
Fig. 4.17 Calculated VDF by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one (—) with different PVM reaction probability.

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 $^{13}\beta(\text{VDF}) \simeq ^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) > ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq 1$ 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 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{final}) > ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{final}) \simeq 1$ 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。

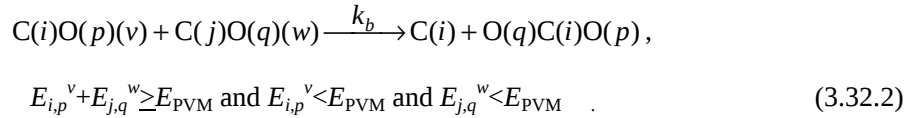
Akulintsev らの計算結果⁴²⁾との比較

4.2 節で述べたように、本研究の計算モデルによって $^{13}\beta(\text{VDF}) \simeq ^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) > ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq 1$ という結果が得られた。しかしながら Akulintsev らの計算においては、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) \simeq ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ とい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、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) \simeq ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ 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 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) \simeq ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ 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



Type 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 $k_{\text{PVM}} = k_a + k_b$ 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、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM})$ と $^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ 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 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) \simeq ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ という結果が得られたことの原因であると結論づけることができる。実際には、本研究の実験において、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) > ^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ 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。

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

$$\theta_{CO_2(s)} = n_{CO_2(s)} / n_{CO}, \quad (4.13)$$

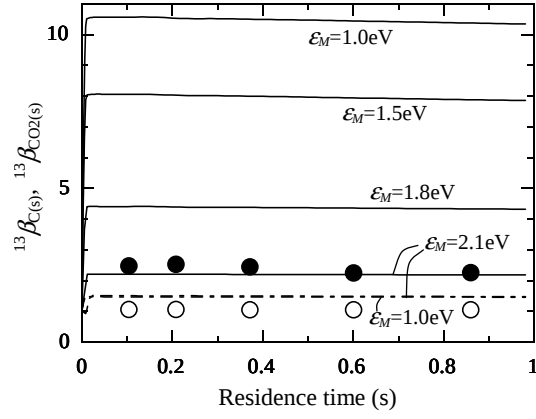
ここで、 $\theta_{C(s)}$ 、 $\theta_{CO_2(s)}$ は C(s)、CO₂(s)の反応収率、 $n_{C(s)}$ 、 $n_{CO_2(s)}$ は最終生成物 C(s)、CO₂(s)の生成量である。最終生成物に対する同位体分離係数は以下のように定義する。

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

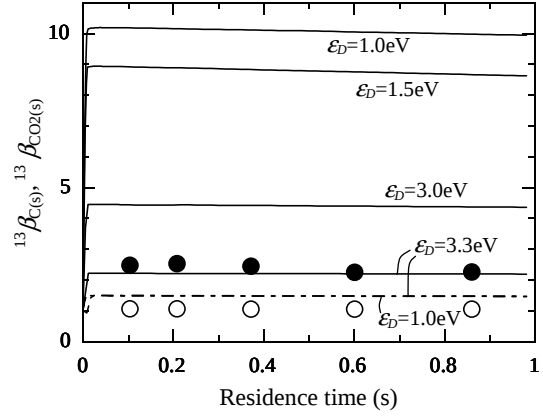
$$^{13}\beta_{CO_2(s)} = [n_{^{13}CO_2(s)} / n_{^{12}CO_2(s)}] / [n_{^{13}CO} / n_{^{12}CO}], \quad (4.15)$$

ここで $^{13}\beta_{C(s)}$ 、 $^{13}\beta_{CO_2(s)}$ は最終生成物 C(s)、CO₂(s)に対する ¹³C 分離係数、 $n_{^{12}C(s)}$ 、 $n_{^{13}C(s)}$ 、 $n_{^{12}CO_2(s)}$ 、 $n_{^{13}CO_2(s)}$ 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、OCCCCO 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 $^{13}\beta_{C(net)}$ 、 $^{13}\beta_{CO_2(net)}$ 、 $\theta_{C(net)}$ 、 $\theta_{CO_2(net)}$ ）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なくなり、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 $^{13}\beta_{C(s)}$ 、 $^{13}\beta_{CO_2(s)}$ 、 $\theta_{C(s)}$ 、 $\theta_{CO_2(s)}$ 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。

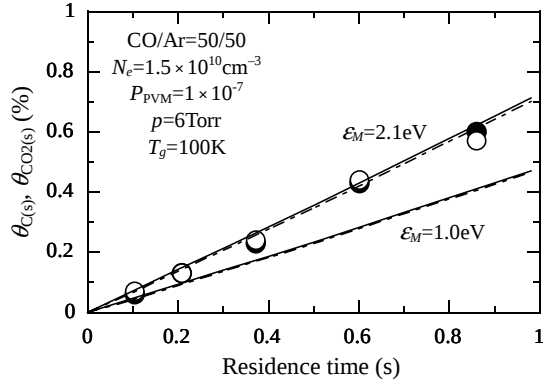
Fig4.18(a)、(b)に示されているように、 $^{13}\beta_{C(s)}$ は平均電子エネルギーの増加に従って減少する。この分離係数の減少は、同位体スクランブル反応および PVM 反応以外からの反応生成物によって最終生成物中の濃縮度が希釈されていくことが原因である。本研究の計算において $^{13}\beta_{C(net)}$ と $\theta_{C(net)}$ の実験値を共に再現するためには、 $\gamma_{C-O}=1.0$ とする必要があった。この場合、マクスウェル分布では平均電



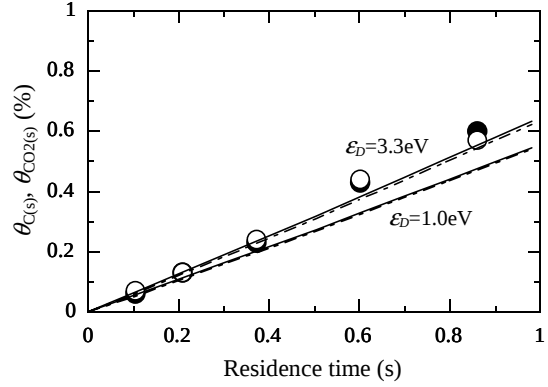
(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products (Maxwellian distribution)



(b) ^{13}C enrichment coefficient for stable products (Druyvesteyn distribution)



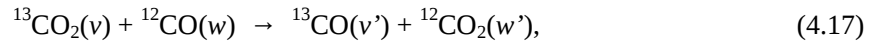
(c) Reaction yield of stable products (Maxwellian distribution)



(d) Reaction yield of stable products (Druyvesteyn distribution)

Fig. 4.18 Comparison between calculated results for stable products C(s) (—) and CO₂(s) (---) and experimental ones for stable products C(s) (●) and CO₂(s) (○) as a function of residence time.

子エネルギー $\varepsilon_M=2.1\text{eV}$ 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 $\varepsilon_D=3.3\text{eV}$ 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 ^{13}C 分離係数の net 値 $^{13}\beta_{\text{C}(\text{net})}$ 、および C(s) と $\text{CO}_2(\text{s})$ の反応収率の net 値 $\theta_{\text{C}(\text{net})}$ 、 $\theta_{\text{CO}_2(\text{net})}$ を再現することができる ($\text{CO/Ar}=50/50$ 、 $I=2\text{mA}$ 、 $p=6\text{Torr}$ の実験値)。一方、 $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ 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 $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{net})}$ 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、 $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ は減少するであろう。

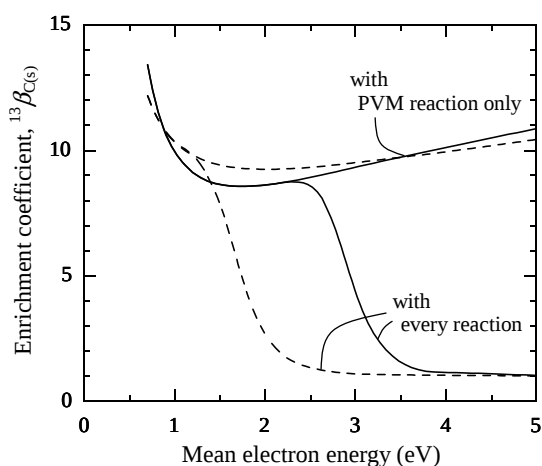


しかしながら、これらの反応の速度定数に対するデータは得られなかったため、どの反応を計算モデルに加えることが、計算結果 $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ と実験結果 $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{net})}$ との一致改善に必要なかを決定することは困難である。更に、第 2 章で示したように $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{net})}$ の実験値は非常に小さくほぼ 1 に近いので、その実験データを用いて速度定数を決定することは難しい。第 2 章で述べたように、本研究の実験においては CO_2 中に ^{18}O 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、 $\text{CO}_2(\text{s})$ 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、 $\text{CO}_2(\text{s})$ 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 $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ と実験結果 $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{net})}$ との一致は、(4.17)式追加によって大幅に改善されている。また、(4.17)式追加による $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ への影響はほとんど無いことが Fig. 4.20(a)からわかる。

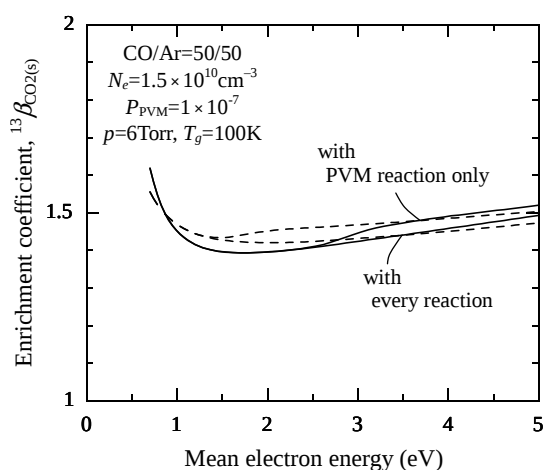
Fig. 4.19 に示されているように、 C(s) 、 $\text{CO}_2(\text{s})$ に対する ^{13}C 分離係数は、共に最小の電子平均エネルギーに対して最大値をとっている。しかし、Figs. 4.19(c), (d) に示されているように、平均エネルギーが低い場合には反応収率が低くなっている。同位体分離実プロセスとしては、大きい分離係数、高い反応収率が共に要求されるので、Maxwell 分布、Druyvesteyn 分布どちらの分布を仮定した場合にもおよそ 1.0 eV が最適な平均電子エネルギーと結論づけることができる。この場合、 $^{13}\beta_{\text{C}(\text{net})} \simeq 10$ 、 $\theta_{\text{C}(\text{net})} \simeq 0.5\%$ 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、 $^{13}\beta_{\text{C}(\text{final})} \simeq 6.7$ 、 $\theta_{\text{C}(\text{final})} \simeq 0.8\%$ 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

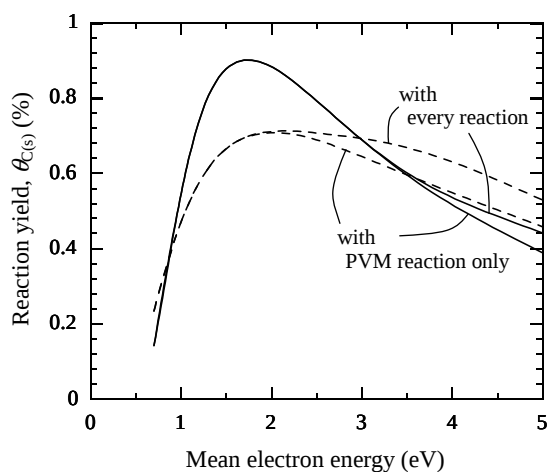
次に、換算電界をパラメータとした最終生成物に対する分離係数、反応収率の計算結果を Fig. 4.21, 22 に示す。Fig. 4.14(a) の $\text{Ar}=50\%$ の結果と異なり、Fig. 4.21(a) において換算電界上昇と共に分離係数が急激に減少しているのは、換算電界上昇により電子衝突直接解離反応速度が増加したためである。結果的にグラフ形状は平均電子エネルギーを横軸とした場合とおおよそ相似となり、換算電界減少に伴い分離係数は単調増加するが、反応収率は換算電界に対して極大値を持つという知見が得られる。



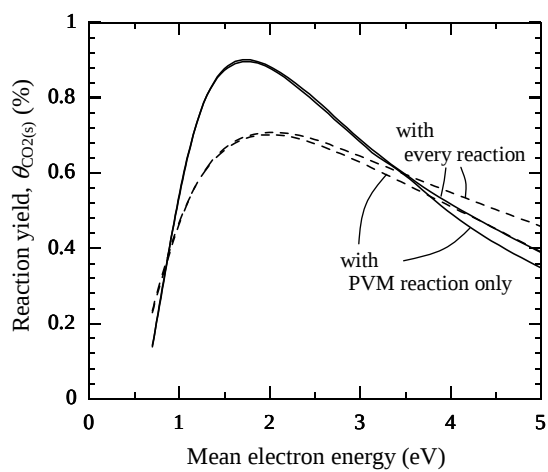
(a) ^{13}C enrichment coefficient for C(s) product



(b) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product

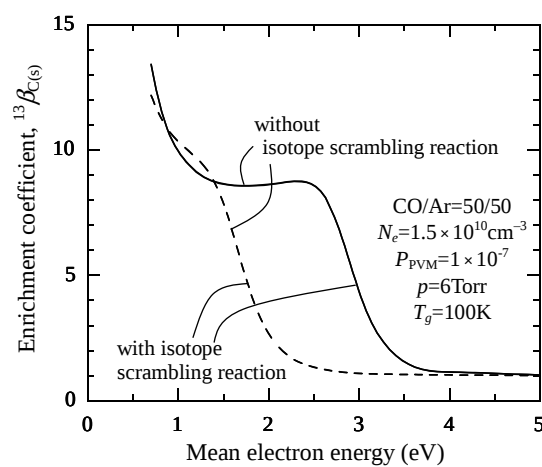


(c) Reaction yield of C(s) product

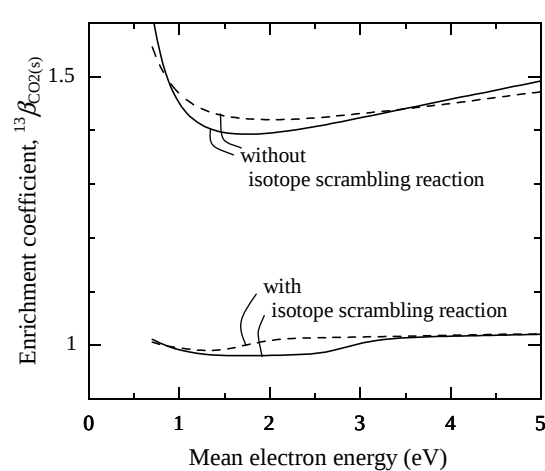


(d) Reaction yield of $\text{CO}_2(\text{s})$ product

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

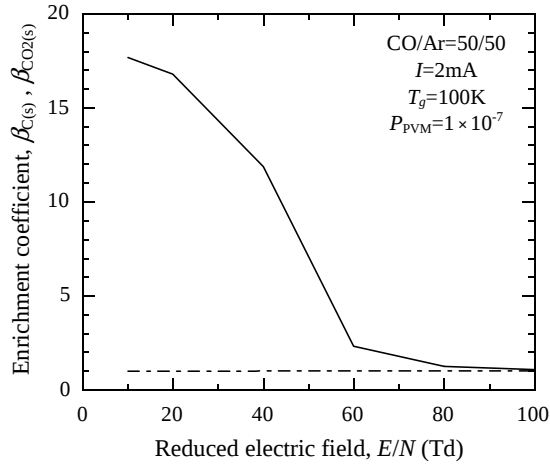


(a) ^{13}C enrichment coefficient for C(s) product

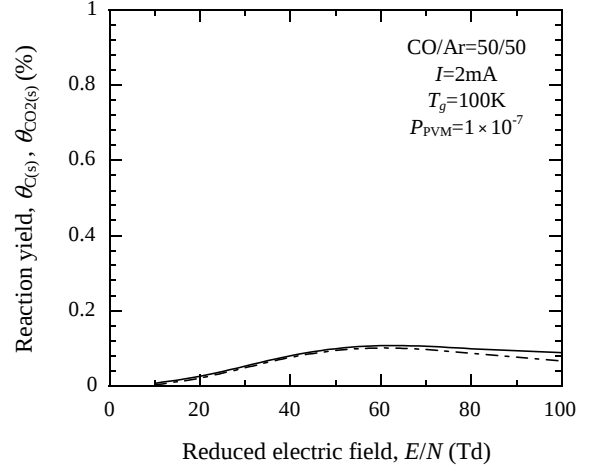


(b) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product

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

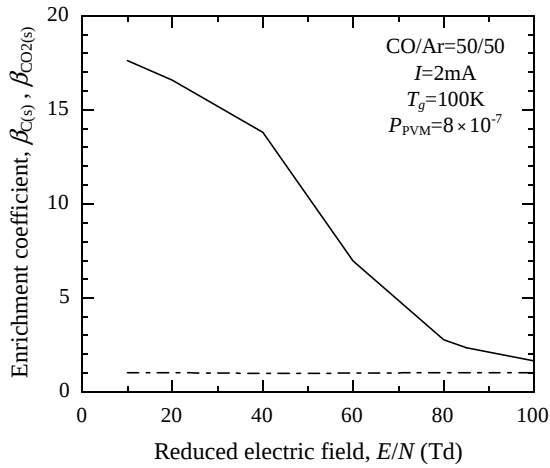


(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products C(s) and $\text{CO}_2(\text{s})$

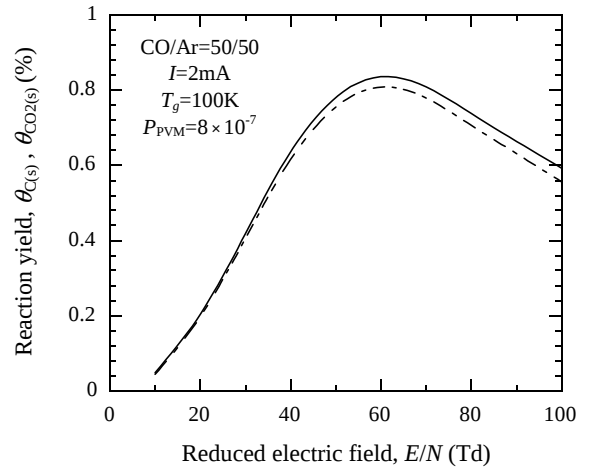


(b) Reaction yield of stable products C(s) and $\text{CO}_2(\text{s})$

Fig. 4.21 Calculated results for stable products C(s) (—) and $\text{CO}_2(\text{s})$ (---) as a function of reduced electric field with $k_{\text{PVM}}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 1.0s).



(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products C(s) and $\text{CO}_2(\text{s})$



(b) Reaction yield of stable products C(s) and $\text{CO}_2(\text{s})$

Fig. 4.22 Calculated results for stable products C(s) (—) and $\text{CO}_2(\text{s})$ (---) as a function of reduced electric field with $k_{\text{PVM}}=8 \times 10^{-7}$ (residence time: 1.0s).

4.3.1 項と同様に、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、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{net}) \simeq 14$ 、 $\theta_{\text{C}}(\text{net}) \simeq 0.5\%$ 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、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{final}) \simeq 9$ 、 $\theta_{\text{C}}(\text{final}) \simeq 0.8\%$ 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、 $I=2\text{mA}$ 、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 ^{13}C 分離係数の実験結果 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{net})$ は 2.3 程度（反応収率 $\theta_{\text{C}}(\text{net})$ 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 $^{13}\beta_{\text{C(s)}}=2.3$ を再現するために必要な換算電界は $E/N \simeq 60\text{Td}$ 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 $\theta_{\text{C(s)}}$ は 0.1% 程度であり、実験値を再現できていない。分離係数 $^{13}\beta_{\text{C(s)}} \simeq 2.3$ 、反応収率 $\theta_{\text{C}}(\text{net})=0.6\sim 0.7\%$ 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 $P_{\text{PVM}}=1 \times 10^{-7}$ を $P_{\text{PVM}}=8 \times 10^{-7}$ 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、 $I=2\text{mA}$ 、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 $\gamma_{\text{O-C}} = 1$ 、 $\gamma_{\text{C}} = 1$ 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 $t_{\text{R36}} = 1.9\text{E-}5$ 、 $t_{\text{R39}} = 1.7\text{E-}5$ となり、拡散特性時間が $t_{\text{D36}} = 2.1\text{E-}3$ 、 $t_{\text{D39}} = 3.1\text{E-}3$ 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 $\gamma_{\text{O-C}} < \gamma_{\text{O-C}}^* = 9.4\text{E-}3$ 、 $\gamma_{\text{C}} < \gamma_{\text{C}}^* = 5.3\text{E-}3$ とした場合には、 $\theta_{\text{CO}_2} \neq \theta_{\text{C}}$ 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 $\gamma_{\text{C}} = 1$ 、 $\gamma_{\text{O-C}} = 1$ 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($\text{C} + \text{Wall} \rightarrow \text{C(s)} + \text{Wall}$)および(3.39)式($\text{C(s)} + \text{O} + \text{Wall} \rightarrow \text{CO} + \text{Wall}$)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 $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$ 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 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ 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 $\text{C} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{M}$ 反応は比較的遅い反応である）。

一方、他の CO_2 生成経路、例えば、



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、 $\gamma_{\text{O-C}} < \gamma_{\text{O-C}}^* = 9.4\text{E-}3$ 、 $\gamma_{\text{C}} < \gamma_{\text{C}}^* = 5.3\text{E-}3$ 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 $\gamma_{\text{C}} = 1\text{E-}2$ 、 $\gamma_{\text{O-C}} = 1\text{E-}2, 1\text{E-}3, 1\text{E-}4$ 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

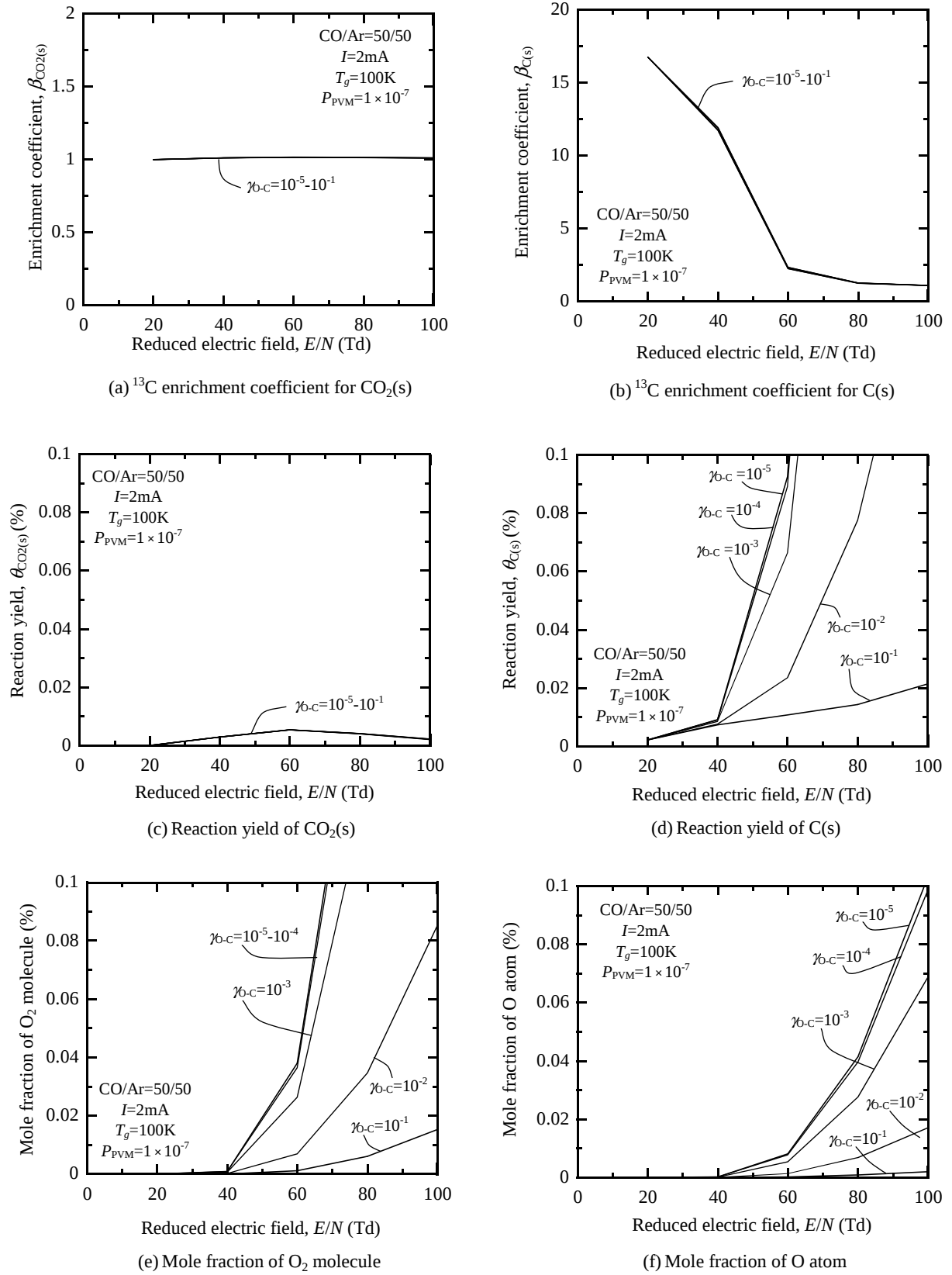
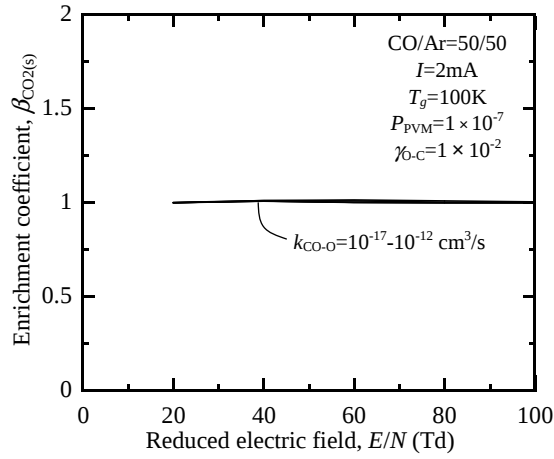
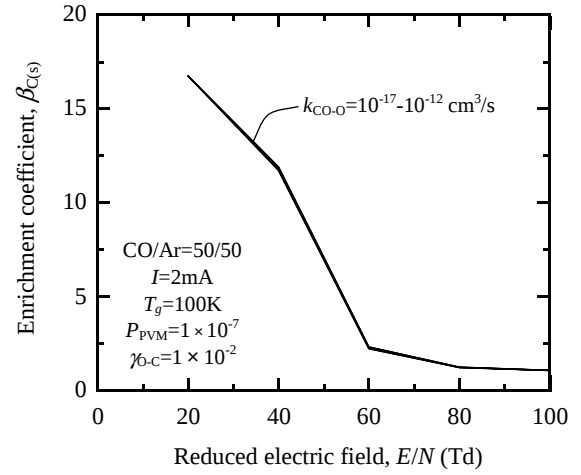


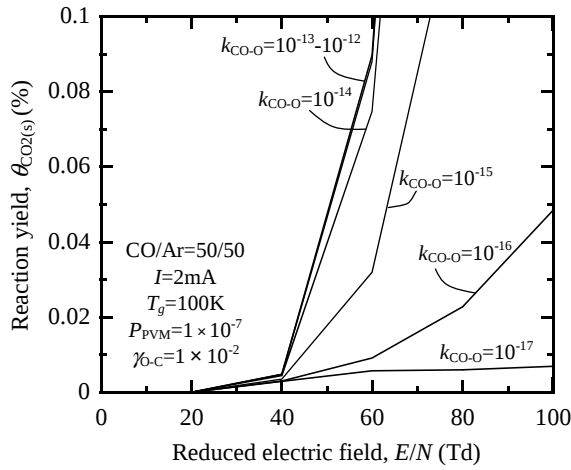
Fig. 4.23 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products $\text{CO}_2(\text{s})$ and $\text{C}(\text{s})$ and mole fraction of O_2 and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{\text{pvm}}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\gamma_{\text{c}}=1 \times 10^{-2}$).



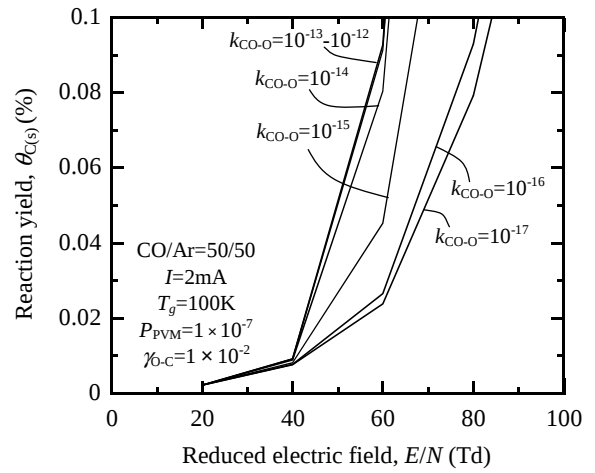
(a) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$



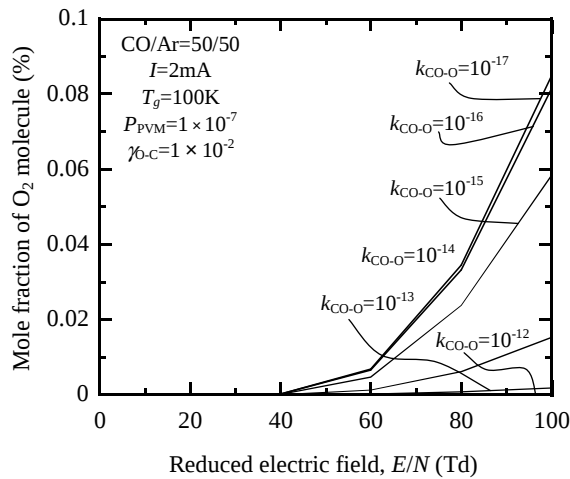
(b) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{C}(\text{s})$



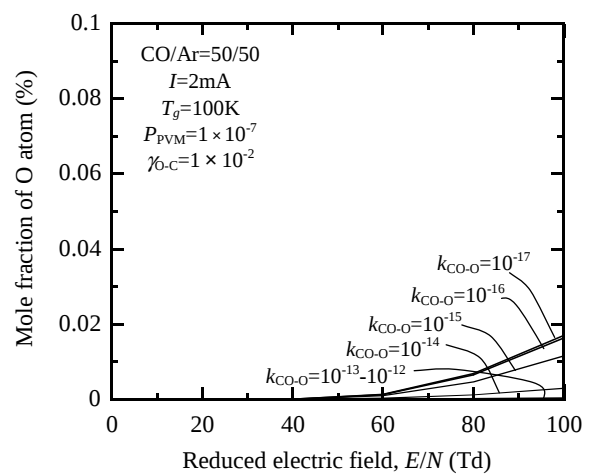
(c) Reaction yield of $\text{CO}_2(\text{s})$



(d) Reaction yield of $\text{C}(\text{s})$

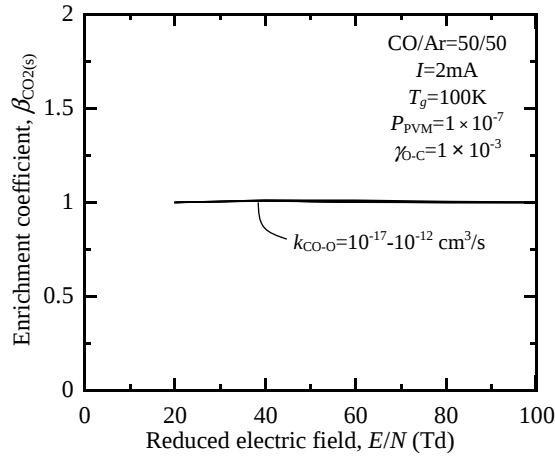


(e) Mole fraction of O_2 molecule

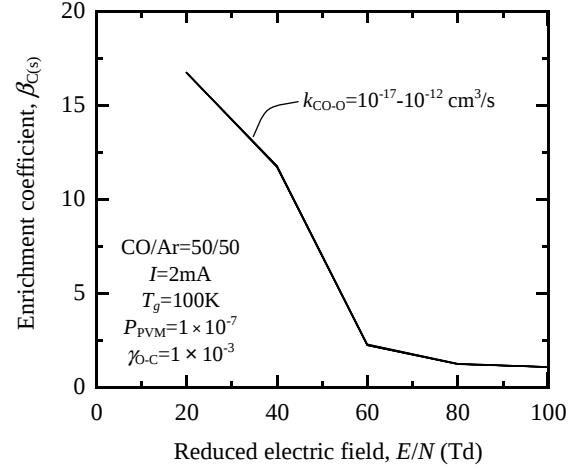


(f) Mole fraction of O atom

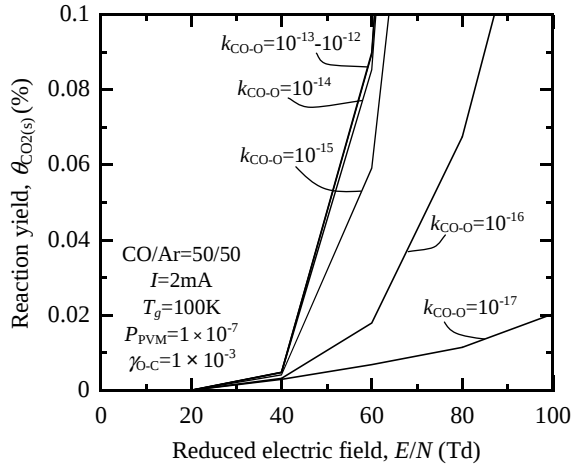
Fig. 4.24 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products $\text{CO}_2(\text{s})$ and $\text{C}(\text{s})$ and mole fraction of O_2 and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{\text{PVM}}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\gamma_{\text{O}}=1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{\text{O-C}}=1 \times 10^{-2}$).



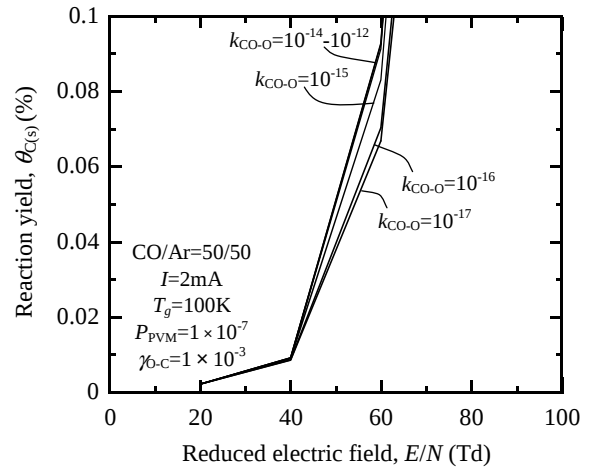
(a) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$



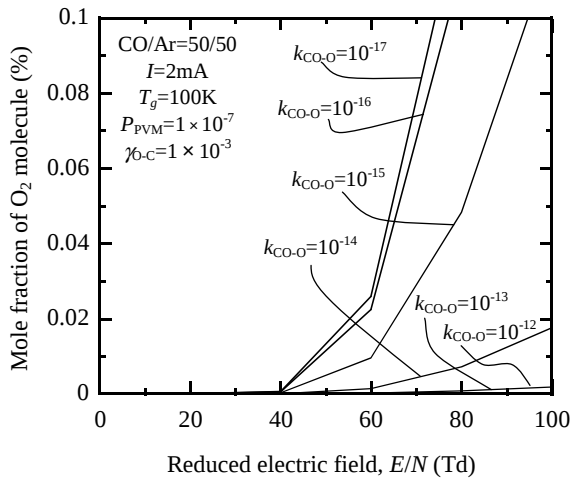
(b) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{C}(\text{s})$



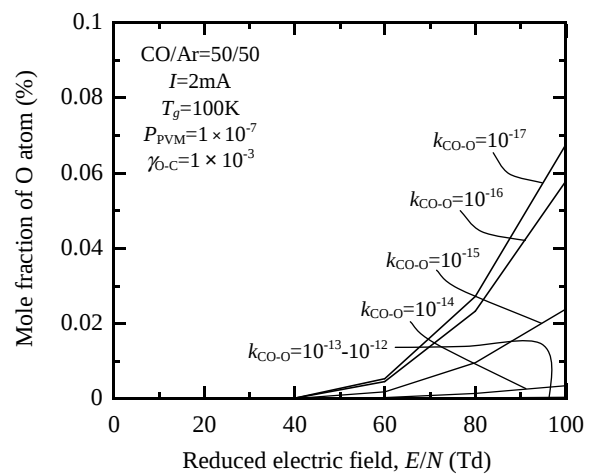
(c) Reaction yield of $\text{CO}_2(\text{s})$



(d) Reaction yield of $\text{C}(\text{s})$

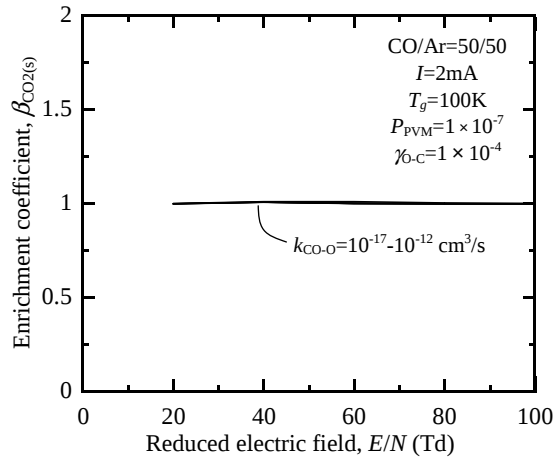


(e) Mole fraction of O_2 molecule

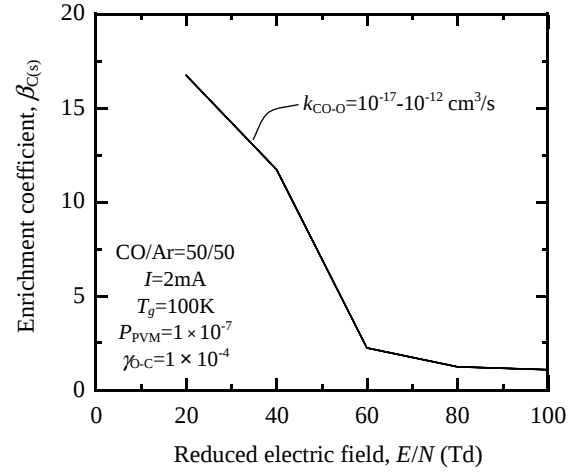


(f) Mole fraction of O atom

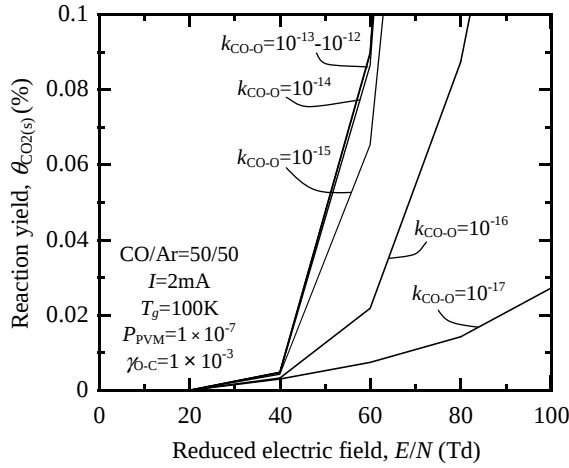
Fig. 4.25 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products $\text{CO}_2(\text{s})$ and $\text{C}(\text{s})$ and mole fraction of O_2 and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{\text{PVM}}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\gamma_{\text{C}}=1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{\text{O-C}}=1 \times 10^{-3}$).



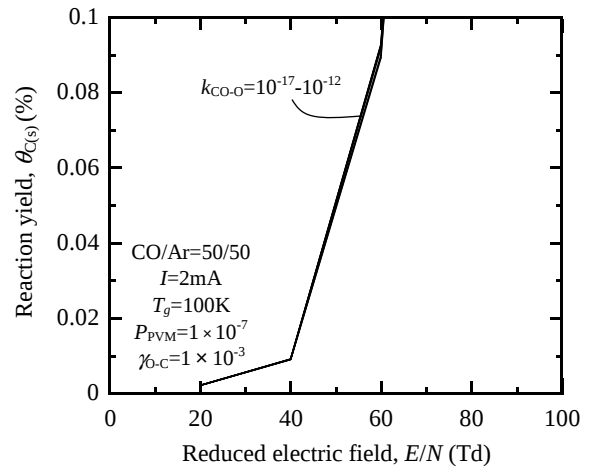
(a) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$



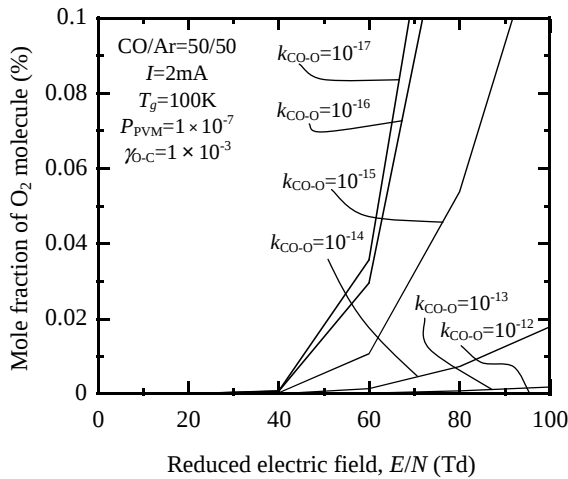
(b) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{C}(\text{s})$



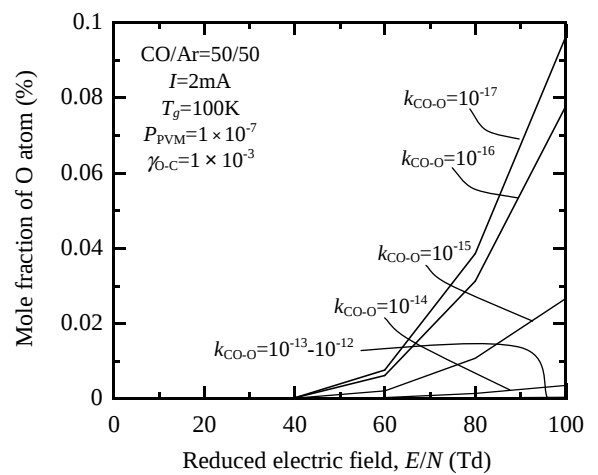
(c) Reaction yield of $\text{CO}_2(\text{s})$



(d) Reaction yield of $\text{C}(\text{s})$



(e) Mole fraction of O_2 molecule



(f) Mole fraction of O atom

Fig. 4.26 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products $\text{CO}_2(\text{s})$ and $\text{C}(\text{s})$ and mole fraction of O_2 and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $k_{\text{PVM}}=1 \times 10^{-7}$ (residence time: 0.1s, $\gamma_{\text{C}}=1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{\text{O-C}}=1 \times 10^{-4}$).

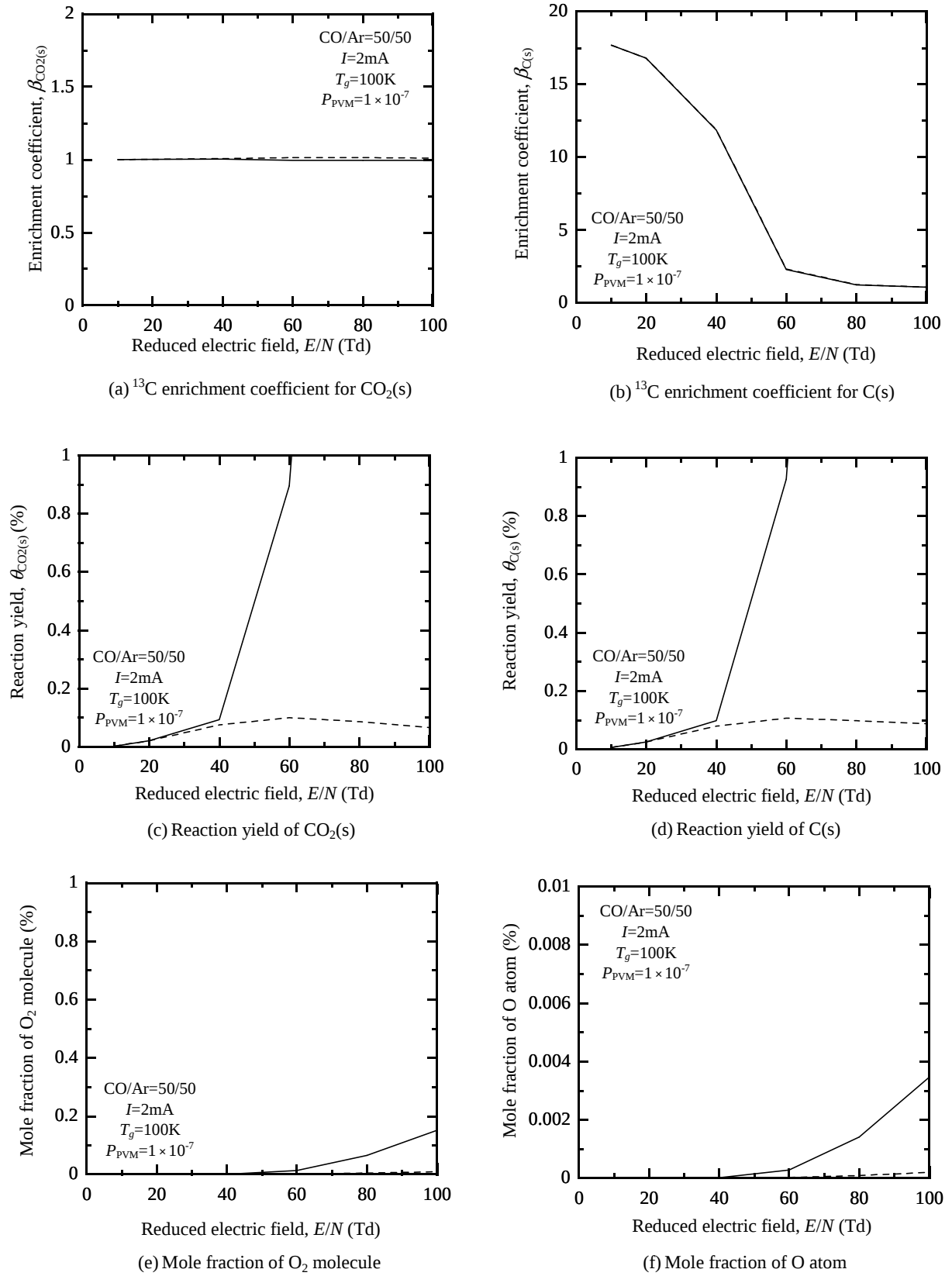


Fig. 4.27 Calculated results of isotope enrichment and reaction yields of stable products $\text{CO}_2(\text{s})$ and $\text{C}(\text{s})$ and mole fraction of O_2 and O at the end of discharge tube as a function of reduced electric field with $\gamma_{\text{C}}=1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{\text{O-C}}=1 \times 10^{-3}$, $k_{\text{CO-O}}=10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ (—) and $\gamma_{\text{C}}=1$, $\gamma_{\text{O-C}}=1$, $k_{\text{CO-O}}=0$ (-----) ($k_{\text{PVM}}=1 \times 10^{-7}$, residence time: 1s).

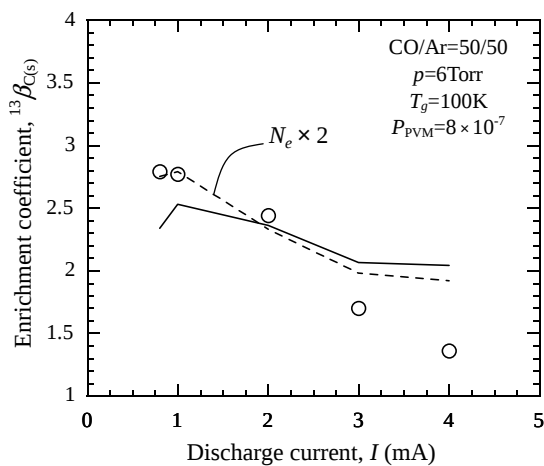
CO₂ 生成反応の総括反応として



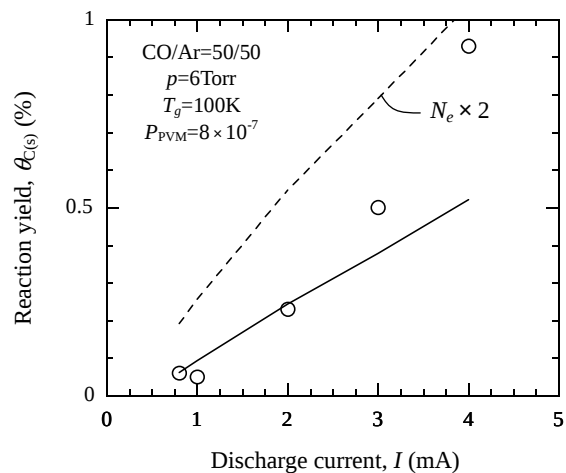
を加えた場合の計算結果を示す。 $\gamma_{\text{O-C}} = 1\text{E-}2, 1\text{E-}3, 1\text{E-}4$ とした場合、反応式(4.20)の速度定数を $1\text{E-}14$ 以上とすることで O₂ 生成が抑制され $\theta_{\text{CO}_2} \simeq \theta_{\text{C}}$ となり、実験結果との不一致が解消されている。Fig. 4.27 には滞留時間 1s の結果を示すが、この図からわかるように $E/N=60\text{Td}$ において実験結果を再現できている。CO + O → CO₂ 反応の速度定数を $1\text{E-}14$ 以上とすることは CO + O + M → CO₂ + M 反応に換算した場合には $k_{4-20}[\text{CO}][\text{O}] = k_{4-18}[\text{CO}][\text{O}][\text{M}]$ より $k_{4-18} = k_{4-20}/[\text{M}]$ となるので $T_g=100\text{K}$, $p=6\text{Torr}$ ($[\text{M}] = 5.79\text{E}17$) と仮定した場合には $k_{4-18} = 1.7\text{E-}32 \text{ cm}^6/\text{s}$ 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⁻ → CO₂ + e 反応に換算した場合には $k_{4-20}[\text{CO}][\text{O}] = k_{4-19}[\text{CO}][\text{O}^-]$ より $k_{4-19}[\text{O}^-]/[\text{O}] = 1\text{E-}14$ となるので、参考文献 77) の k_{4-19} の値 $5\text{E-}10[\text{cm}^3/\text{s}]$ を用いば $[\text{O}^-]/[\text{O}] = 2\text{E-}5$ と求まる。1Torr での RF 酸素プラズマでは $[\text{O}^-]/[\text{O}] \simeq 5\text{E-}5$ という計算結果¹⁰⁵⁾ が報告されていることから、 $[\text{O}^-]/[\text{O}] = 2\text{E-}5$ 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、 $\gamma_{\text{C}}=1$ 、 $\gamma_{\text{O-C}}=1$ 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 一定とす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る。

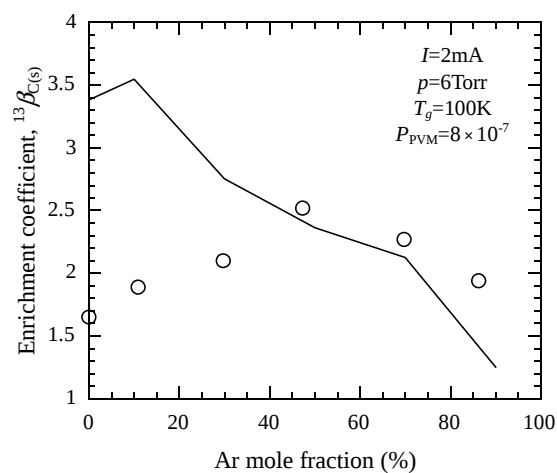


(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products C(s)

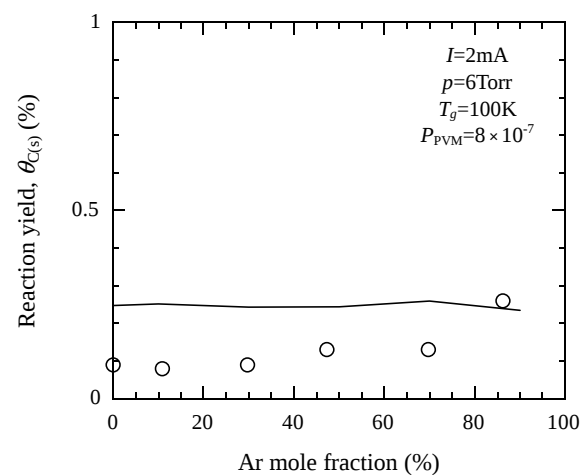


(b) Reaction yield of stable products C(s)

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.

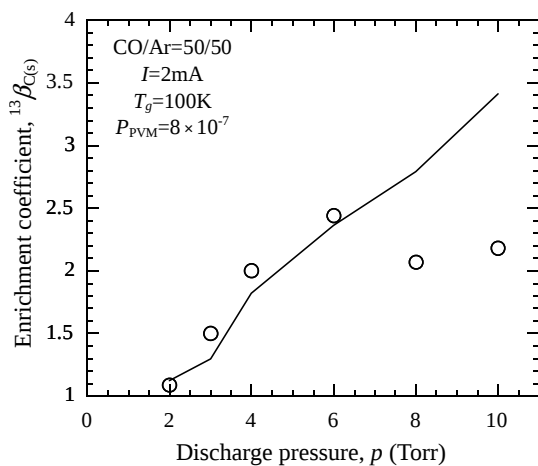


(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products C(s)

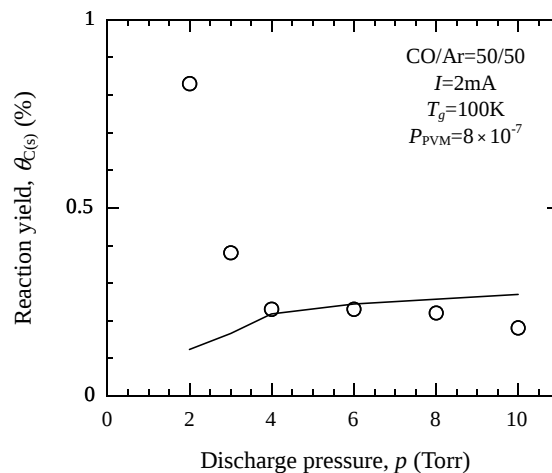


(b) Reaction yield of stable products C(s)

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.

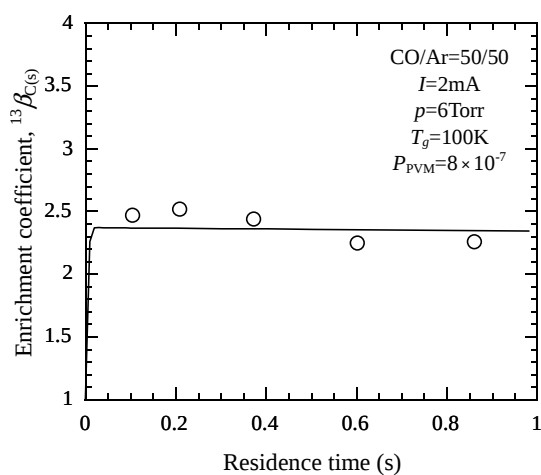


(a) ^{13}C enrichment coefficient for stable products C(s)

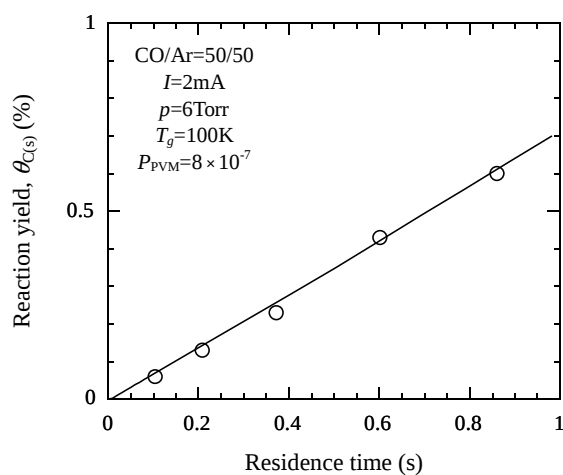


(b) Reaction yield of stable products C(s)

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.



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



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

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.

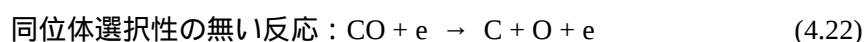
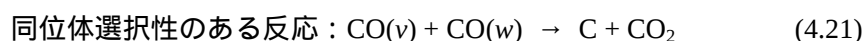
Ar 分率 10%のときに初めて極大値を示す。このように、低 Ar 分率領域において実験結果と計算結果とが一致しなかったことの原因としては、実験において Ar 分率を減少させた場合、放電が不安定となっていたことが挙げられる。Ar 分率が低い場合の非定常なパルス状の放電のときには、本実験で用いた標準的なデジタルマルチメータでは放電電圧は正確に測定できていないと思われる。実際には、測定された電圧値(実効値)よりもパルス放電ごとの電圧の極大値ははるかに大きかったことが予想され、これが Ar 分率減少にともなう分離係数実験値減少の原因だと考えられる。Fig. 4.30 では、分離係数および反応収率の放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原因としては、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ができた。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する考察を行う。

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。



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 ^{13}C 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、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。

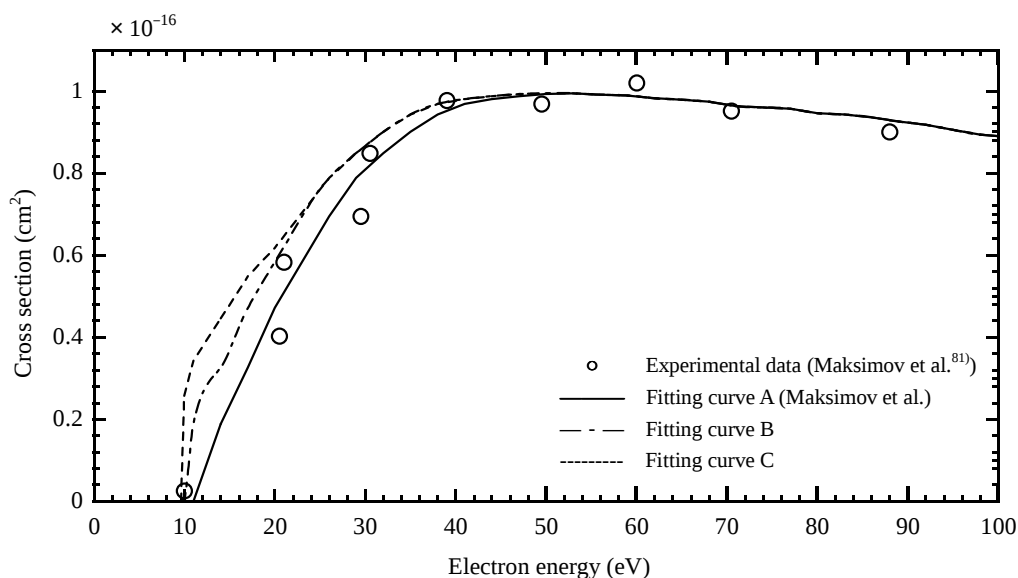


Fig. 4.32 Cross-section of dissociation of the CO molecule.

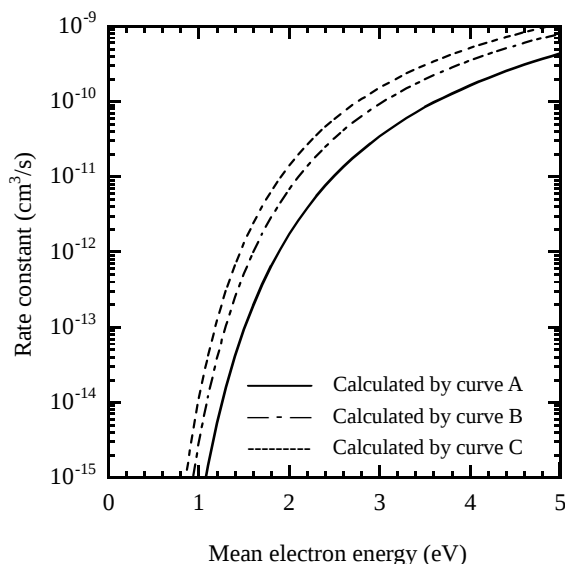


Fig. 4.33 (a) Rate constant for direct electron impact dissociation of CO molecule (calculated by using Maxwellian electron energy distribution).

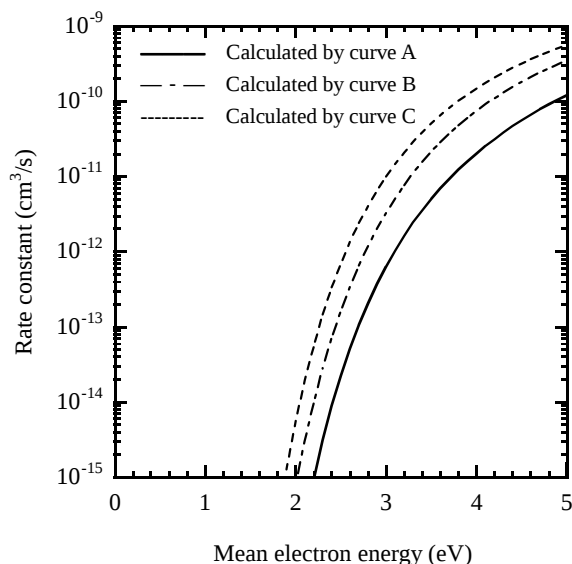
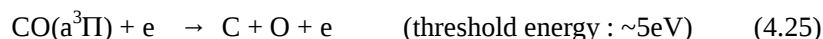
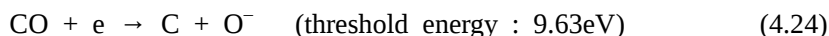
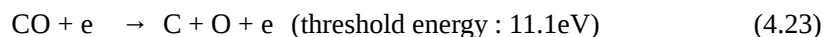


Fig. 4.33 (b) Rate constant for direct electron impact dissociation of CO molecule (calculated by using Druyvesteyn electron energy distribution).

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 $\text{CO}(a^3\Pi)$ を経由しての解離反応である。



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($\text{a}^3\Pi$)分子の解離反応は、しきい値エネルギーが非常に低く、CO($\text{a}^3\Pi$)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。

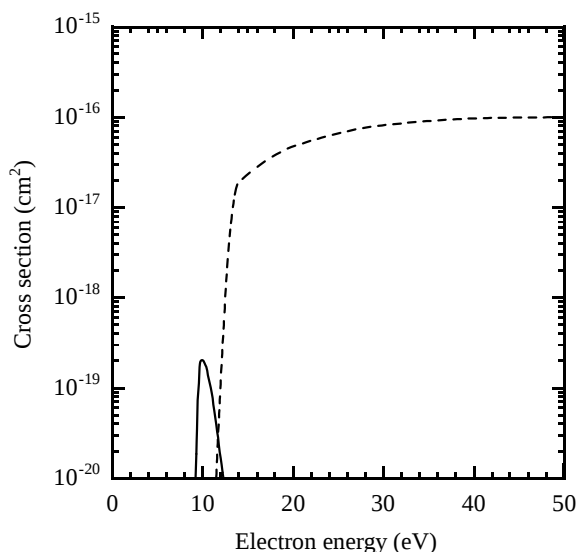


Fig. 4.34 Cross-section of dissociation⁸¹⁾ (-----) and dissociative attachment¹⁰⁶⁾ (—) for CO molecule.

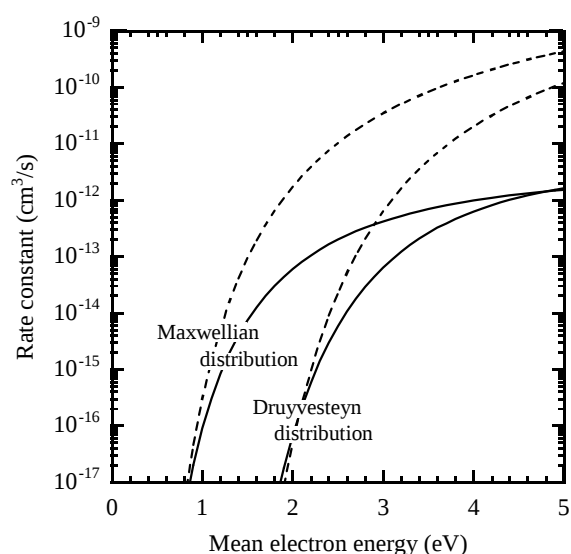


Fig. 4.35 Rate constant of dissociation (-----) and dissociative attachment (—) for CO molecule.

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ため、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。



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



を加速させ、反応生成物中の ^{13}C 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、



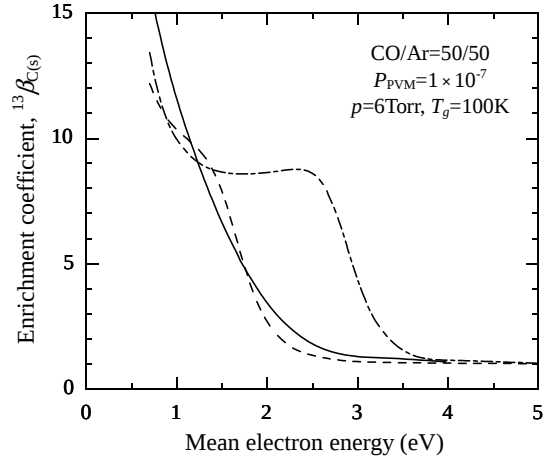
の反応確率 γ_{C} 、 $\gamma_{\text{O-C}}$ を増加させ、過剰になった C 原子を CO 分子へと戻すことで、実験結果の分離係数、反応収率を共に再現していた。これら 3 式(4.27-29)の反応速度を増加させたことは正味としては、同位体交換反応



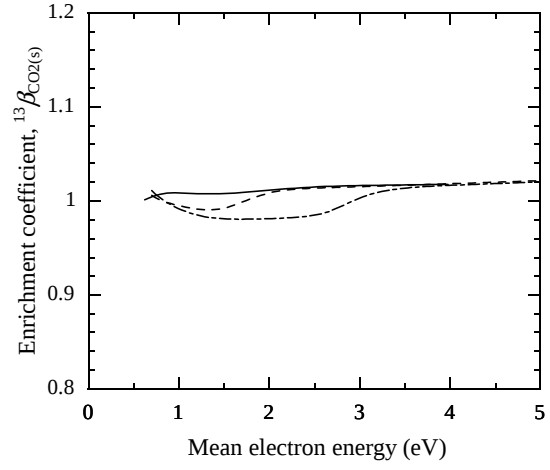
を、計算モデルに加えたのと同じ役割を果たすので、このような C 原子の関与する同位体交換反応、例えば(4.26)式を計算モデルに加えることで、換算電界 4 倍、極端に大きい反応確率という計算モデルの矛盾点を、同時に解消できる可能性がある。

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

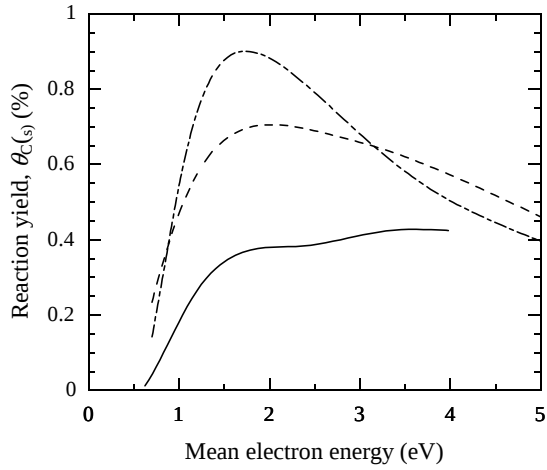
Fig. 4.36(a)に示すように、CO/Ar=50/50 の場合、Boltzmann 方程式解法から得られた電子エネルギー分布を用いて行った C(s)に対する分離係数の計算結果は、Maxwell 分布を用いた計算によってよく近似できている。4.1.3 項でも述べたが、Fig. 4.13 からわかるように、Ar 分率が 50%程度のとき、Boltzmann 方程式解法により得られた電子エネルギー分布は、電子衝突解離反応に重要な高電子エネルギー領域において Maxwell 分布によりよく近似される。その結果、電子衝突解離反応により誘発される同位体スクランブル反応の速度が両分布を用いて行った計算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。



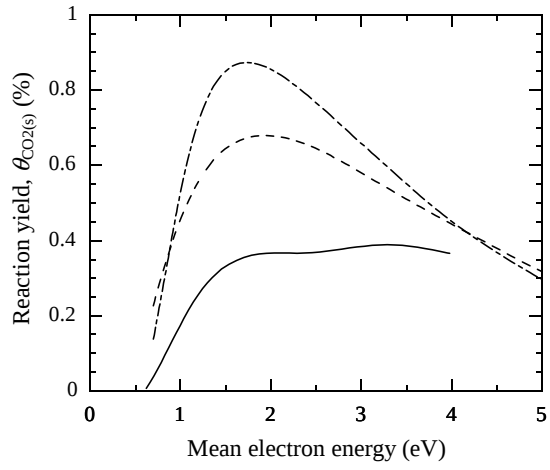
(a) ^{13}C enrichment coefficient for C(s) product



(b) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product



(c) Reaction yield of C(s) product



(d) Reaction yield of $\text{CO}_2(\text{s})$ product

Fig. 4.36 Influence of EEDF on enrichment coefficient and reaction yield. (-----): calculated results by Maxwellian distribution ($N_e=1.5 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$), (— · —): calculated results by Druyvesteyn distribution ($N_e=1.5 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$), (——) calculated results by EEDF derived from solution of Boltzmann equation ($I=2\text{mA}$) (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 ^{18}O の CO_2 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 ^{18}O 分離係数と ^{13}C 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 ^{18}O および ^{13}C 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

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

を用いて算出した ^{18}O 分離係数 $^{18}\beta(v)$ と、(4.4)式から求めた ^{13}C 分離係数 $^{13}\beta(v)$ 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

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

を用いて計算した ^{18}O の分離係数 $^{18}\beta(\text{VDF})$ と、(4.5)式を用いて計算した ^{13}C 分離係数 $^{13}\beta(\text{VDF})$ 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

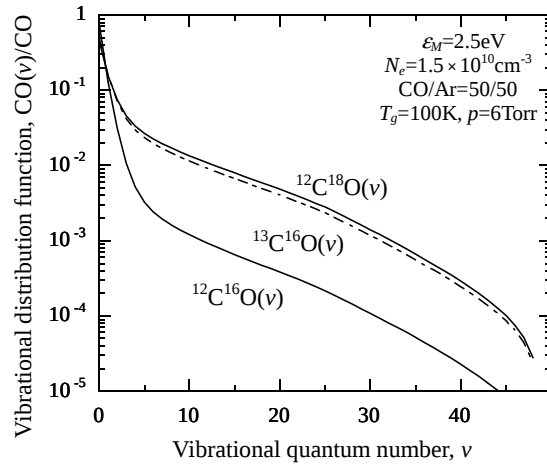
PVM 反応によって CO 分子中の酸素同位体は、 CO_2 へと取り込まれる。この際、4.2 節で考察したように、PVM 反応では、Type 1 の反応(3.32.1)が支配的であるので(すなわち、PVM 反応を起す CO 分子のうち、一方の分子のみが励起・濃縮していて、もう一方の分子の同位体組成は、ほぼ供給した CO 分子中の同位体組成に等しい)、付録 A において推算したように、振動励起 CO 分子中の酸素同位体組成と、PVM 反応によって生成する CO_2 中の酸素同位体組成の間には、次の関係が成立する。

$$^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq [^{18}\beta(\text{VDF}) + 1]/2, \quad (4.33)$$

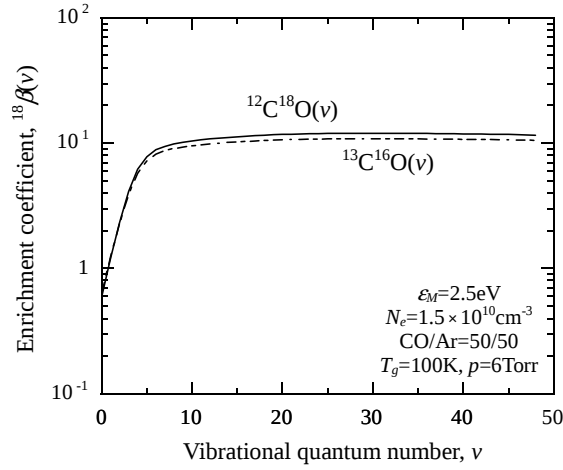
ここで、 $^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM})$ は次式で定義される PVM 反応で生成する CO_2 に対する ^{18}O 分離係数

$$^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) = [n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}}(\text{PVM})/n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}(\text{PVM})]/[n_{^{12}\text{C}^{18}\text{O}}/n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}}], \quad (4.34)$$

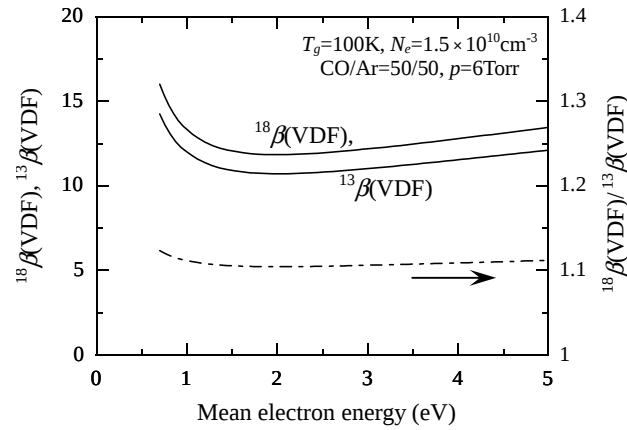
であり、 $n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}(\text{PVM})$ 、 $n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}}(\text{PVM})$ は PVM 反応で生成する $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の生成量、 $n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}}$ と $n_{^{12}\text{C}^{18}\text{O}}$ は $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ の初期量を表す。Fig. 4.38 には、振動励起分子に対する ^{18}O 分離係数



(a) Comparison of VDFs for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ molecules



(b) ^{18}O isotope enrichment coefficients for CO molecules of each vibrational level



(c) ^{18}O 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).

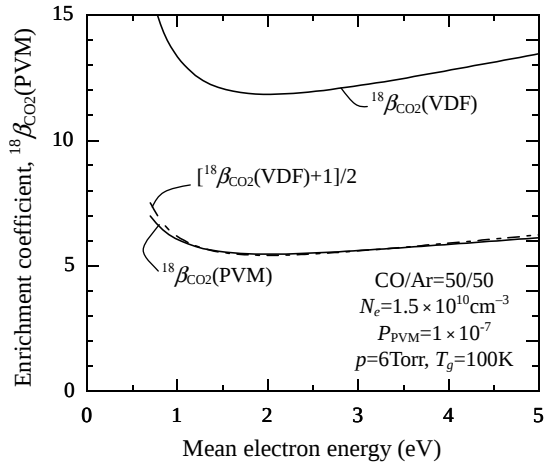
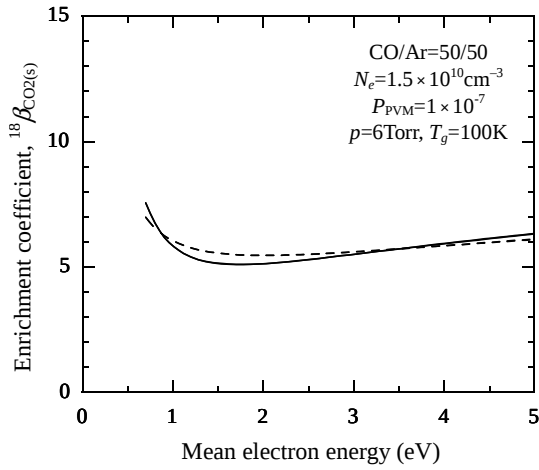
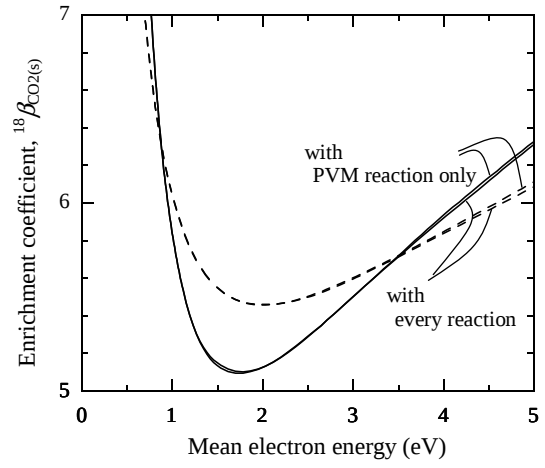


Fig. 4.38 Comparison between ^{18}O enrichment coefficients for vibrationally excited CO molecule and CO_2 formed by PVM reaction (Maxwellian distribution is used).

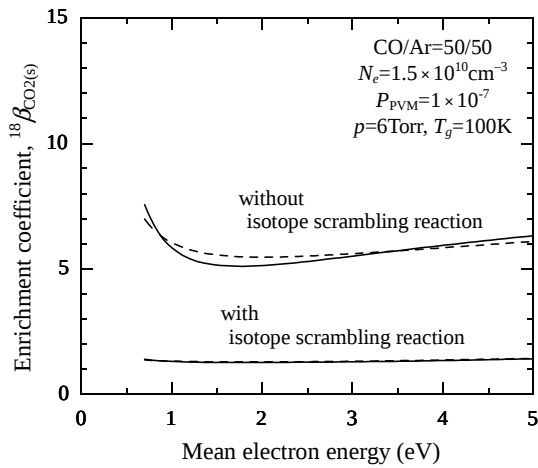


(a) ^{18}O enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product

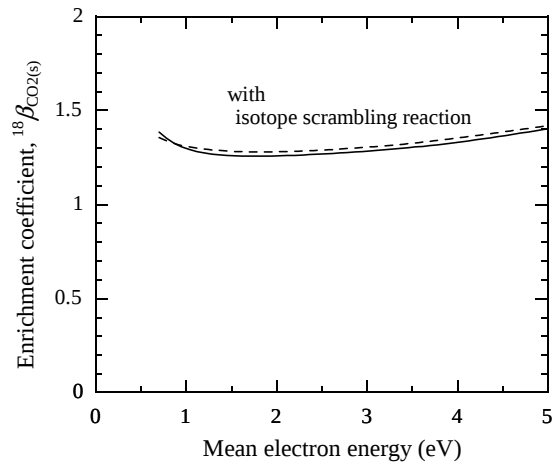


(b) ^{18}O enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product

Fig. 4.39 Calculated results for stable products by Maxwellian distribution (-----) and Druyvesteyn one (—) (residence time: 1.0s).



(a) ^{18}O enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product



(b) ^{18}O enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product

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).

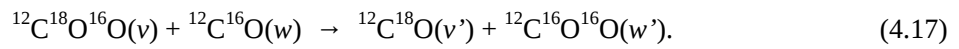
$^{18}\beta(\text{VDF})$ と、その値を(4.33)式に代入して得られた $[^{18}\beta(\text{VDF})+1]/2$ 、および実際の数値計算において直接得られた $^{18}\beta_{\text{CO}_2(\text{PVM})}$ の値が比較されている。この図において、 $[^{18}\beta(\text{VDF})+1]/2$ と $^{18}\beta_{\text{CO}_2(\text{PVM})}$ の値はよく一致しており、この数値計算の結果から、(4.33)式の妥当性が裏付けられる。

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 $\text{CO}_2(\text{s})$ 中の酸素同位体組成を用いて、次式から求めた ^{18}O 分離係数の計算結果を Fig. 4.39(a)に示す。

$$^{18}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} = [n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{s})}/n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}(\text{s})}]/[n_{^{12}\text{C}^{18}\text{O}}/n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}}], \quad (4.35)$$

ここで、 $^{18}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ は最終生成物 $\text{CO}_2(\text{s})$ に対する ^{18}O 分離係数、 $n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}(\text{s})}$ 、 $n_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{s})}$ は $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}(\text{s})$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{s})$ 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、 $^{18}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ には大きな変化は無いことがわかる。そして、 $^{18}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ 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 CO_2 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。



(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、 $^{18}\beta_{\text{CO}_2(\text{net})}$ の実験結果を定量的に再現することができる。

4.5 ^{14}C 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 ^{14}C 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、 ^{14}C 分離係数の具体的な値も求めるが、 ^{14}C 分離係数と ^{13}C 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 ^{13}C 同位体分離係数の実験値とから、 ^{14}C 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 ^{14}C 同位体分離係数

振動励起分子に対する ^{14}C 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 $^{14}\beta(\text{v})$ は、Fig. 4.41(a)のVDFの計算結果から、次式

$$^{14}\beta(\text{v}) = \frac{^{14}\text{C}^{16}\text{O}(\text{v})/^{12}\text{C}^{16}\text{O}(\text{v})}{\sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} ^{14}\text{C}^{16}\text{O}(\text{v}) / \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} ^{12}\text{C}^{16}\text{O}(\text{v})}, \quad (4.36)$$

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

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

を用いて求めた ^{14}C の分離係数であり、これと(4.5)式から求めた ^{13}C 分離係数の計算結果 $^{13}\beta(\text{VDF})$ が比較されている。Figs. 4.41(a, b)から、本同位体分離法の ^{14}C 分離係数は、 ^{13}C 分離係数よりも大きくなることを示される。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 $^{14}\beta(\text{VDF})$ と $^{13}\beta(\text{VDF})$ 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。

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

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

これらの推算式と $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{final})}$ の実験データから $^{14}\beta_{\text{CO}_2(\text{final})}$ を見積もるためには、 $^{14}\beta_{\text{CO}_2(\text{final})}$ と $^{14}\beta(\text{VDF})$ の関係、および $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{final})}$ と $^{13}\beta(\text{VDF})$ の関係式が更に必要である。しかし、定性的には $^{14}\beta_{\text{CO}_2(\text{final})}$ が $^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{final})}$ 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 ^{14}C 同位体分離係数

最終生成物に対する ^{14}C 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) 、 $\text{CO}_2(\text{s})$ に対する ^{14}C 分離係数 $\beta_{\text{C(s)}}$ 、 $\beta_{\text{CO}_2(\text{s})}$ は、以下のように定義する。

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

$$\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} = [n_{^{14}\text{CO}_2(\text{s})}/n_{^{12}\text{CO}_2(\text{s})}]/[n_{^{14}\text{CO}}/n_{^{12}\text{CO}}], \quad (4.41)$$

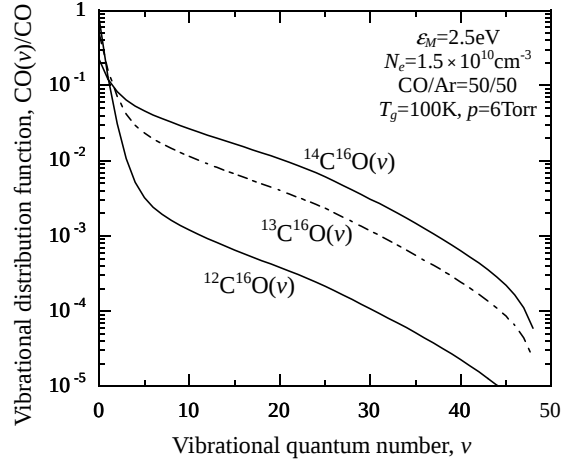
ここで、 $n_{^{12}\text{C(s)}}$ 、 $n_{^{14}\text{C(s)}}$ 、 $n_{^{12}\text{CO}_2(\text{s})}$ 、 $n_{^{14}\text{CO}_2(\text{s})}$ は $^{12}\text{C(s)}$ 、 $^{14}\text{C(s)}$ 、 $^{12}\text{CO}_2(\text{s})$ 、 $^{14}\text{CO}_2(\text{s})$ の生成量である。比較のために、Figs. 4.42(c, d)に ^{13}C 分離係数の計算結果も示す。Fig. 4.43(a)からは、 ^{13}C 、 ^{14}C 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。

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

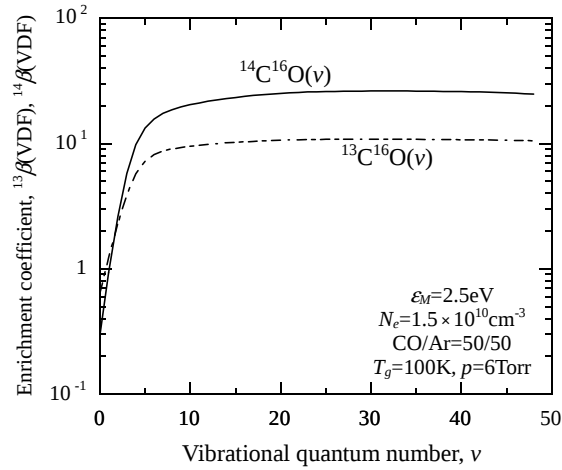
または

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

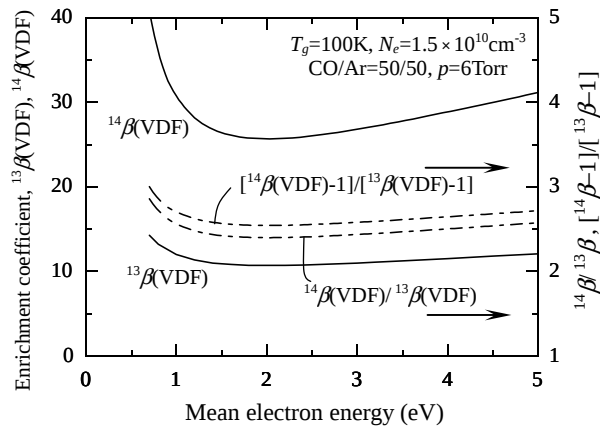
この関係式を使えば、 $^{13}\beta_{\text{C(net)}}$ の実験データから、より信頼性のある $^{14}\beta_{\text{C(net)}}$ の推算値が求まる。例えば、 $^{13}\beta_{\text{C(net)}}=2.79$ (本研究の最大分離係数。Table 2.2 の A-23) の場合、 $^{14}\beta_{\text{C(net)}} \geq 4.9$ が得られることが予想される。 O/C モル比 0.26 (Table 2.2 の A-23) を用いて net 値から final 値に換算した場合、 $^{14}\beta_{\text{C(net)}}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



(a) Comparison of VDFs for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, and $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ molecules

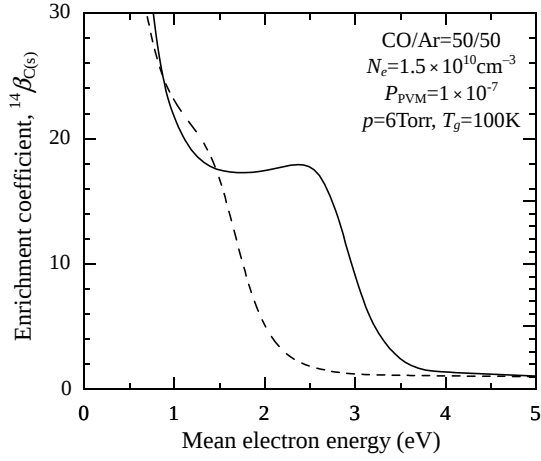


(b) ^{13}C and ^{14}C isotope enrichment coefficients for CO molecules of each vibrational level

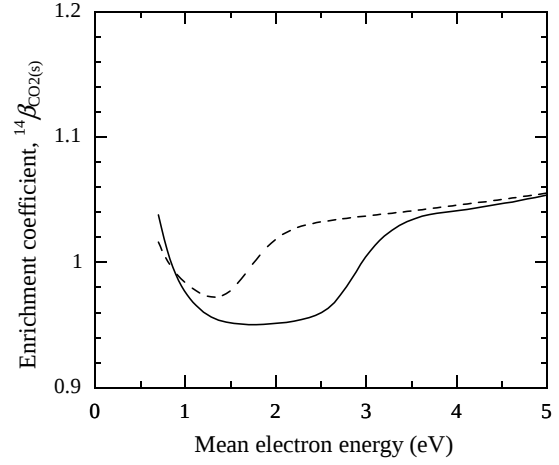


(c) ^{13}C and ^{14}C isotope enrichment coefficients for vibrationally excited CO molecules as a function of mean electron energy

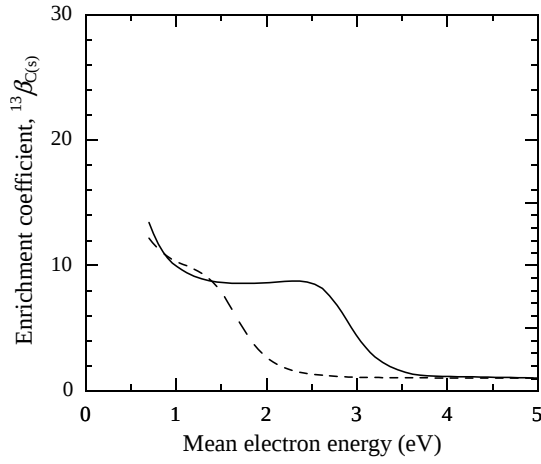
Fig. 4.41 Calculated results of carbon isotopic composition of vibrationally excited CO molecules (Maxwellian distribution is used in these calculations).



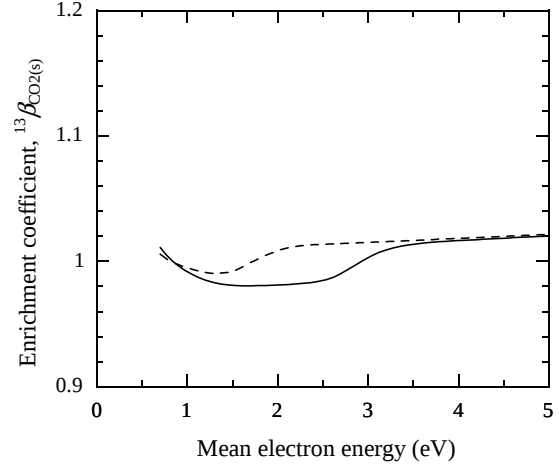
(a) ^{14}C enrichment coefficient for C(s) product



(b) ^{14}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product

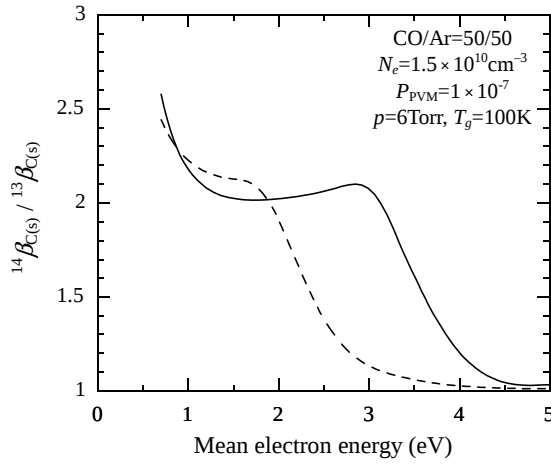


(c) ^{13}C enrichment coefficient for C(s) product

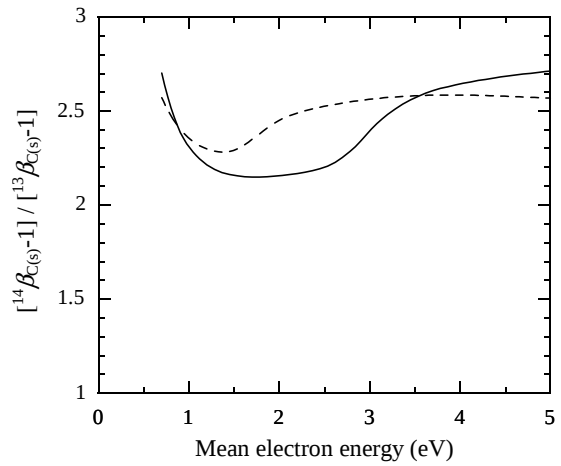


(d) ^{13}C enrichment coefficient for $\text{CO}_2(\text{s})$ product

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



(a) $^{14}\beta_{\text{C(s)}} / ^{13}\beta_{\text{C(s)}}$



(b) $[\ ^{14}\beta_{\text{C(s)}} - 1] / [^{13}\beta_{\text{C(s)}} - 1]$

Fig. 4.43 Relation between $^{14}\beta_{\text{C(s)}}$ and $^{13}\beta_{\text{C(s)}}$, 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、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 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 ^{13}C 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、 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{PVM}) \simeq ^{13}\beta(\text{VDF})$ 、 $^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq 1$ 、 $^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq [^{18}\beta(\text{VDF})+1]/2$ 、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 CO_2 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 CO_2 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 $\varepsilon_M=2.1\text{eV}$ 、Druyvesteyn 分布を仮定した場合には $\varepsilon_D=3.3\text{eV}$ 、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 ^{13}C 分離係数の、CO/Ar=50/50、 $I=2\text{mA}$ 、 $p=6\text{Torr}$ の場合の実験結果を定量的に再現できることを示した。 CO_2 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、 CO_2 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 ^{13}C 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、 $E/N=40\text{Td}$ 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 ^{13}C 分離係数 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{net}) \simeq 14$ 、反応収率 $\theta_{\text{C}}(\text{net}) \simeq 0.5\%$ 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 ^{13}C 分離係数 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{final}) \simeq 9$ 、反応収率 $\theta_{\text{C}}(\text{final}) \simeq 0.8\%$ に相当する。また、解析モデルによる実験結果の再現を

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、分離係数が減少し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、 ^{14}C 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、 ^{13}C と ^{14}C の分離係数の間に $^{14}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} \geq 2.2 \times ^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} - 1.2$ なる関係式が成立していることを示した。この関係式と、 ^{13}C 分離係数の実験値から、 ^{14}C 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 ^{13}C 最大分離係数2.31が得られた放電条件の場合、 ^{14}C 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 ^{13}C 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 ^{13}C 、 ^{14}C 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 ^{14}C 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 ^{13}C 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、 ^{13}C 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 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{16}O だけでなく ^{14}C 、 ^{18}O 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、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 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 ^{13}C 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

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 $\varepsilon_M=2.1\text{eV}$ 、Druyvesteyn 分布を仮定した場合には $\varepsilon_D=3.3\text{eV}$ 、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、 $I=2\text{mA}$ 、 $p=6\text{Torr}$ の場合の実験結果を定量的に再現することができた。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、 $E/N=40\text{Td}$ 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、¹³C 分離係数 $^{13}\beta_C(\text{final}) \simeq 9$ 、反応収率 $\theta_C(\text{final}) \simeq 0.8\%$ 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することが示された。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

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 ^{14}C 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、 ^{13}C と ^{14}C の分離係数の間に $^{14}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} \geq 2.2 \times ^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} - 1.2$ 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 ^{13}C 分離係数の実験値から、 ^{14}C 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 ^{13}C 最大分離係数 2.31 が得られた放電条件の場合、 ^{14}C 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。

- (1) 本同位体分離法では安定な最終生成物として CO_2 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 ^{13}C が濃縮されるが、ポリマーに対する濃縮度かはるかに高い。また、 CO_2 中には ^{18}O も濃縮される。分離係数の最大値として、ポリマー中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ に対して 2.31、 CO_2 中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ に対して 1.14、 CO_2 中の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 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) ^{13}C または ^{14}C 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 $E/N=40\text{Td}$ 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 $^{13}\beta_{\text{C}}(\text{final}) \simeq 9$ 、反応収率 $\theta_{\text{C}}(\text{final}) \simeq 0.8\%$ 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 $^{14}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} \geq 2.2 \times ^{13}\beta_{\text{CO}_2(\text{s})} - 1.2$ 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 ^{14}C ”, 日本原子力学会誌, 35[10], 874 (1993).
- 2) 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).
- 4) NCRP report No. 81, “Carbon-14 in the environment,” National Council on Radiation Protection and Measurements (1985).
- 5) 小山昭夫, 西牧研壯, “核燃料サイクル起源の ^{14}C 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).
- 9) 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).
- 22) 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 plasmachemical 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, " ^{13}C and ^{18}O 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. Hartek, 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 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 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. Gorse, 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).
- 61) 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(²P_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. Svetsov, 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).
 - 82) 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*³Π) and O(⁵S),” *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 → CO₂ 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. Slinger, B. J. Wood, G.Black, "Kinetics of O(³P) + CO + M recombination," *J. Chem. Phys.*, **57**[1], 233 (1972).
- 105) M. Shibata, N. Nakano, T. Makabe, "Effect of O₂(a¹Δ_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。

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

$$^{12}\text{C}^{16}\text{O}(v \geq 14)=\text{CO}^* \quad , \quad (\text{A2})$$

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

$$^{12}\text{C}^{18}\text{O}(v \geq 14)=\text{C}\emptyset^* \quad . \quad (\text{A4})$$

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)



Set 2: (衝突分子の両方が共に励起されている場合)



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。

$$\begin{aligned} (\emptyset/\text{O})_{\text{CO}_2(\text{PVM})} &= \frac{\text{OC}\emptyset + 2\emptyset\text{C}\emptyset + \emptyset\text{CO}}{\text{OC}\emptyset + 2\text{OCO} + \emptyset\text{CO}} \simeq \frac{\text{OC}\emptyset + \emptyset\text{CO}}{2\text{OCO}} \\ &= \frac{2(k_1\text{CO}^* \cdot \text{C}\emptyset + k_1\text{C}\emptyset^* \cdot \text{CO} + k_2\text{CO}^* \cdot \text{C}\emptyset^*)}{2(2k_1\text{CO}^* \cdot \text{CO} + k_2\text{CO}^* \cdot \text{CO}^*)} \quad , \quad (\text{A12}) \end{aligned}$$

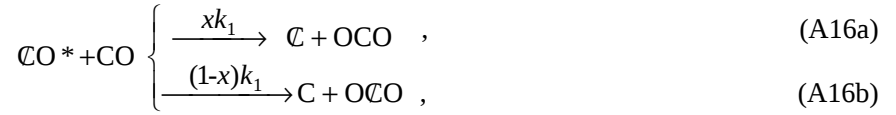
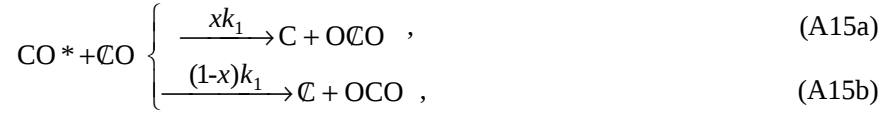
k_1, k_2 はそれぞれ Set 1, Set 2 の反応速度定数である。ここで $R=\text{C}\emptyset/\text{CO}$, $R^*=\text{C}\emptyset^*/\text{CO}^*$, $q=\text{CO}^*/\text{CO}$, $a=k_1/k_2$, とおけば、式(A12)は以下になる。

$$(\emptyset/\text{O})_{\text{CO}_2(\text{PVM})} = \frac{(R^* + R)}{2} + \frac{1}{2a/q + 1} \frac{(R^* - R)}{2} \quad . \quad (\text{A13})$$

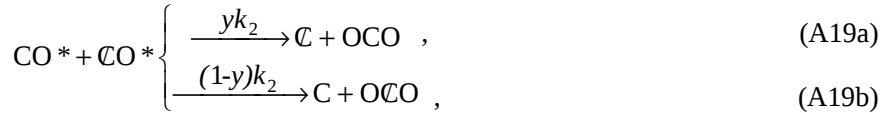
同様に、¹³C¹⁶O 分子を 2 つの状態、¹³C¹⁶O($v=0-13$)= $\emptyset\text{O}$ and ¹³C¹⁶O($v \geq 14$)= $\emptyset\text{O}^*$ 、に分類することで

PVM 反応(3.32)は以下のように分類される。

Set 3:



Set 4:



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 CO_2 と C の中の ^{12}C に対する ^{13}C の相対比は以下のように求まる。

$$\begin{aligned} (\text{C}/\text{C})_{\text{CO}_2(\text{PVM})} &= \text{OCO}/\text{OCO} \\ &= \frac{2xaR + 2(1-x)aR^* + 2aR^*R + 2(1-y)qR^* + R^*R^*q}{2a + 2(1-x)aR + 2xaR^* + q + 2yqR^*} \quad , \end{aligned} \quad (\text{A21})$$

$$\begin{aligned} (\text{C}/\text{C})_{\text{C}(\text{PVM})} &= \text{C}/\text{C} \\ &= \frac{2(1-x)aR + 2xaR^* + 2aR^*R + 2yqR^* + R^*R^*q}{2a + 2xaR + 2(1-x)aR^* + q + 2(1-y)qR^*} \quad , \end{aligned} \quad (\text{A22})$$

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)は以下ようになる、

$$(\text{C}/\text{C})_{\text{CO}_2(\text{PVM})} = R + \frac{1}{2a/q + 1} (R^* - R) \quad , \quad (\text{A23})$$

$$(\text{C}/\text{C})_{\text{C}(\text{PVM})} = R^* \quad . \quad (\text{A24})$$

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

$$^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) = \frac{^{18}\beta(\text{VDF}) + 1}{2} + \frac{1}{2a/q + 1} \frac{^{18}\beta(\text{VDF}) - 1}{2} \quad , \quad (\text{A25})$$

$$^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) = 1 + \frac{1}{2a/q + 1} (^{13}\beta(\text{VDF}) - 1) , \quad (\text{A26})$$

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

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

$$^{18}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq (^{18}\beta(\text{VDF}) + 1)/2 , \quad (\text{A28})$$

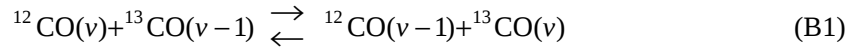
$$^{13}\beta_{\text{CO}_2}(\text{PVM}) \simeq 1 . \quad (\text{A29})$$

しかしながら、 $q/a \rightarrow 1$ 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 $q=\text{CO}^*/\text{CO}$ 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、Farrenq らの分光測定においては $q \simeq 0.024$ 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。



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

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、

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

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、 $v=0$ 、 $T=100\text{K}$ のとき $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 系に対して 1.97、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ 系に対して 3.56、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 系に対して 2.08 となる。

$^{13}\text{CO}(v)$ の濃度は $^{12}\text{CO}(v-1)$ 、 $^{12}\text{CO}(v)$ 、 $^{12}\text{CO}(v+1)$ 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 $^{13}\beta(v) = [^{13}\text{CO}(v)/^{13}\text{CO}]/[^{12}\text{CO}(v)/^{12}\text{CO}]$ と平衡定数の間には次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} & ^{13-12}K(v) \cdot ^{13-12}K(v-1) \cdots ^{13-12}K(1) \\ &= \left\{ \frac{^{13}\text{CO}(v)}{^{12}\text{CO}(v)} \frac{^{12}\text{CO}(v-1)}{^{13}\text{CO}(v-1)} \right\} \left\{ \frac{^{13}\text{CO}(v-1)}{^{12}\text{CO}(v-1)} \frac{^{12}\text{CO}(v-2)}{^{13}\text{CO}(v-2)} \right\} \cdots \left\{ \frac{^{13}\text{CO}(1)}{^{12}\text{CO}(1)} \frac{^{12}\text{CO}(0)}{^{13}\text{CO}(0)} \right\} \\ &= \frac{^{13}\text{CO}(v)}{^{12}\text{CO}(v)} \frac{^{12}\text{CO}(0)}{^{13}\text{CO}(0)} = \frac{^{12}\text{CO}(0)/^{12}\text{CO}}{^{13}\text{CO}(0)/^{13}\text{CO}} ^{13}\beta(v) \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

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、

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

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

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

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。

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

(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。 $v^*=27$, $T=100\text{K}$ 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。

$^{13}\text{CO}(v)$ の濃度は $^{13}\text{CO}(i)$ ($i=1, 2, \dots, v^*$) との間の振動エネルギー交換反応によって決定され、 $^{12}\text{CO}(v)$ の濃度は $^{12}\text{CO}(j)$ ($j=1, 2, \dots, v^*$) 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 $^{13}\beta(v) = [^{13}\text{CO}(v)/^{13}\text{CO}]/[^{12}\text{CO}(v)/^{12}\text{CO}]$ と平衡定数の間には次の関係が成り立つ。

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

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。

$$\begin{aligned} \beta(v) &= f_A(v)/f_B(v) \\ &= \exp \left\{ \frac{E_B(1) - E_A(1)}{T_v} \frac{E_B(1)}{2\omega_{eB}x_{eB}} \left[1 - \frac{T_v}{E_B(1)} \frac{1}{2T_g} (E_B(1) - E_A(1) - 2\omega_{eB}x_{eB}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (B9)$$

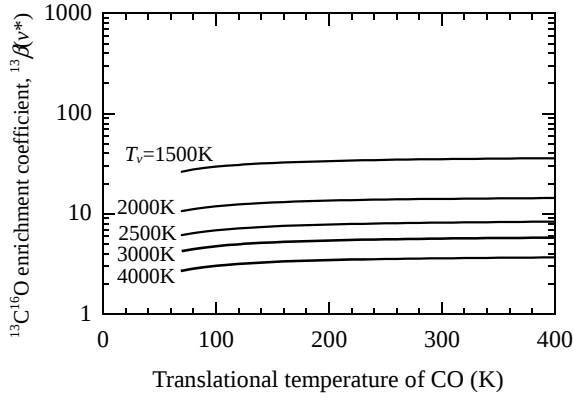
ここで $f_A(v) = N_A(v)/N_A$ は振動分布関数、 $N_A(v)$ は振動準位が v である A 分子の数密度、 N_A は A 分子の数密度、 $E_B(v)$ は B 分子の準位 v での振動エネルギー、 x_e は B 分子の非調和定数、 T_v は B 分子の振動温度、A と B は同位体種を表している ($N_A \ll N_B$)。 $T_g=100\text{K}$ 、 $T_v=1500\text{K}$ のとき $^{13}\beta = 29.4$ 、 $^{14}\beta = 210.5$ 、 $^{18}\beta = 36.9$ 、 $T_g=100\text{K}$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

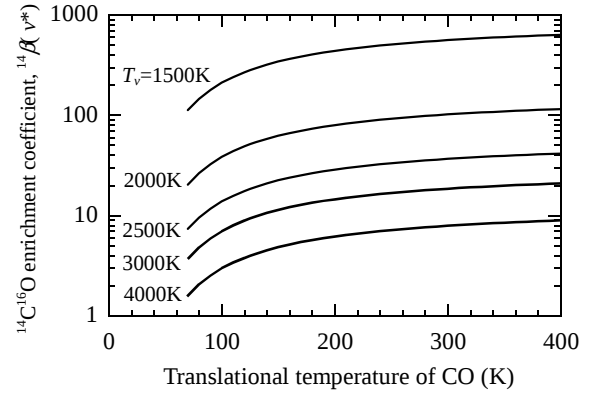
Table B-1 Molecular constants

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

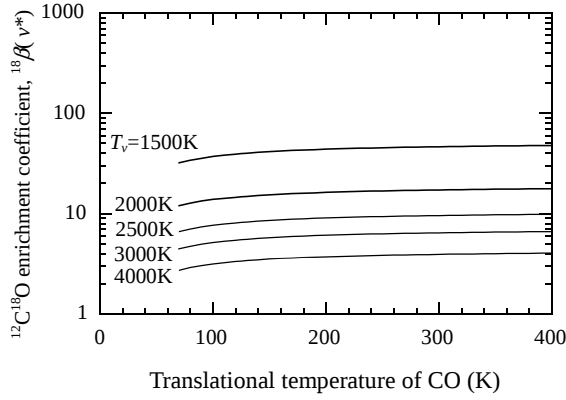
a) Ref. 108), b) Obtained by mass scaling



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

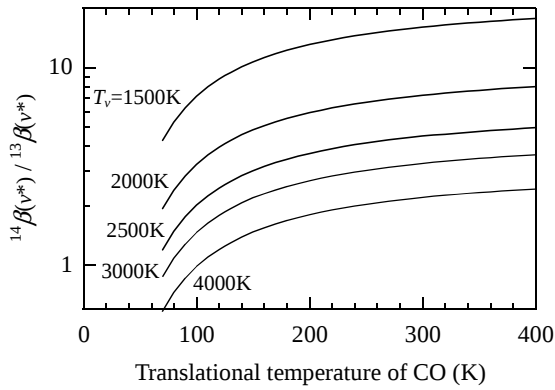


(b) Enrichment coefficient for vibrationally excited $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$.

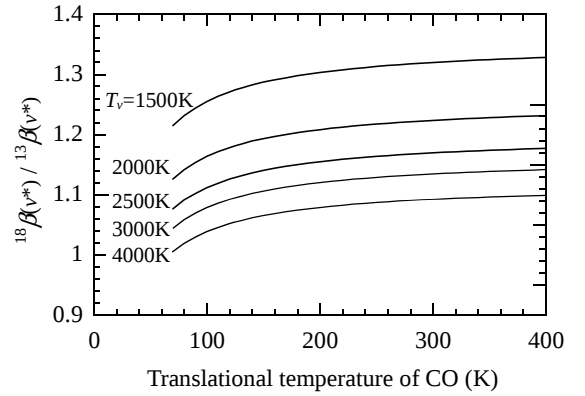


(c) Enrichment coefficient for vibrationally excited $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

Fig. B-1 Calculated enrichment coefficient for vibrationally excited CO molecules by Eq. (B9).



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



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

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。

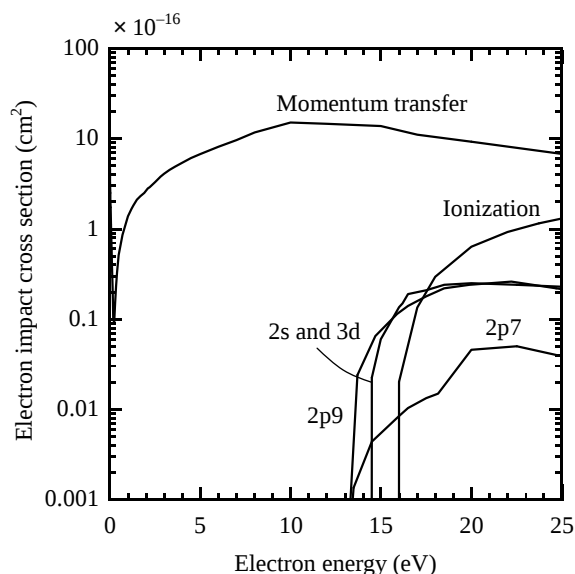


Fig. C-1 Electron impact cross section for Ar⁹⁹⁾.

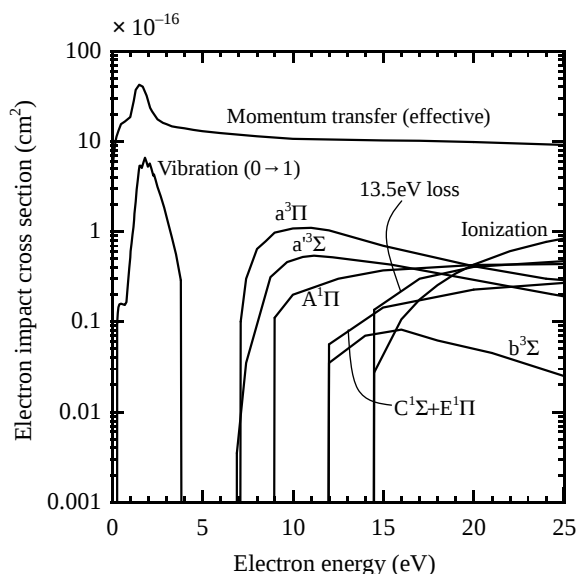


Fig. C-2 Electron impact cross section for CO⁹⁹⁾.

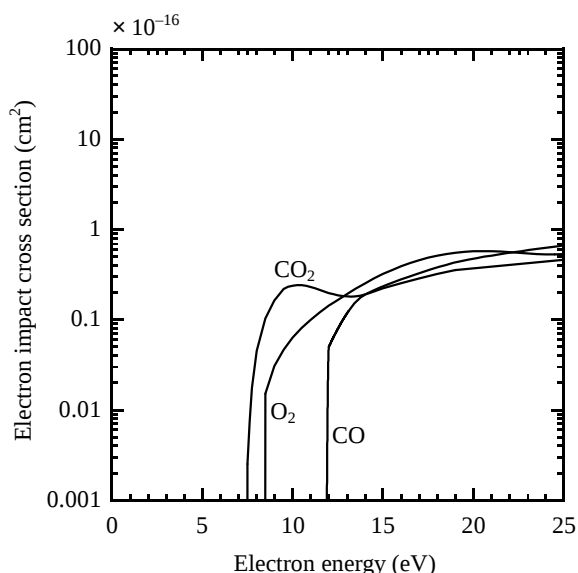


Fig. C-3 Electron impact cross section of dissociation for CO⁸¹⁾, CO₂^{82,83)}, and O₂⁸⁴⁾.

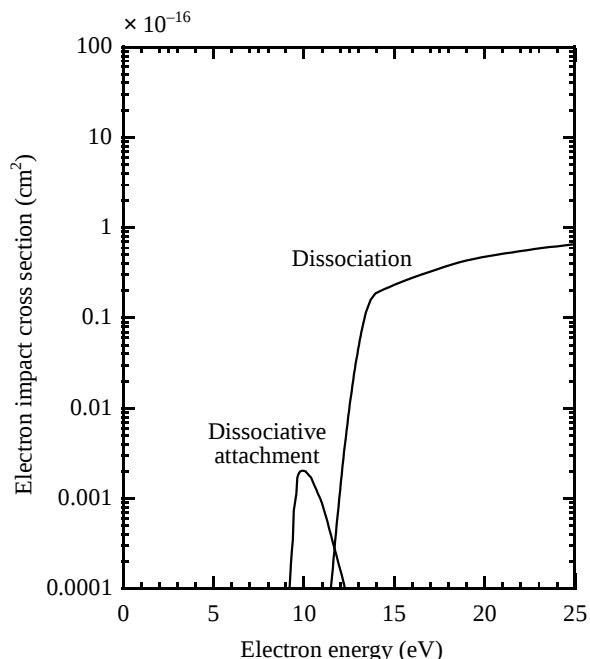


Fig. C-4 Electron impact cross section of dissociation⁸¹⁾ and dissociative attachment¹⁰⁶⁾ for CO.

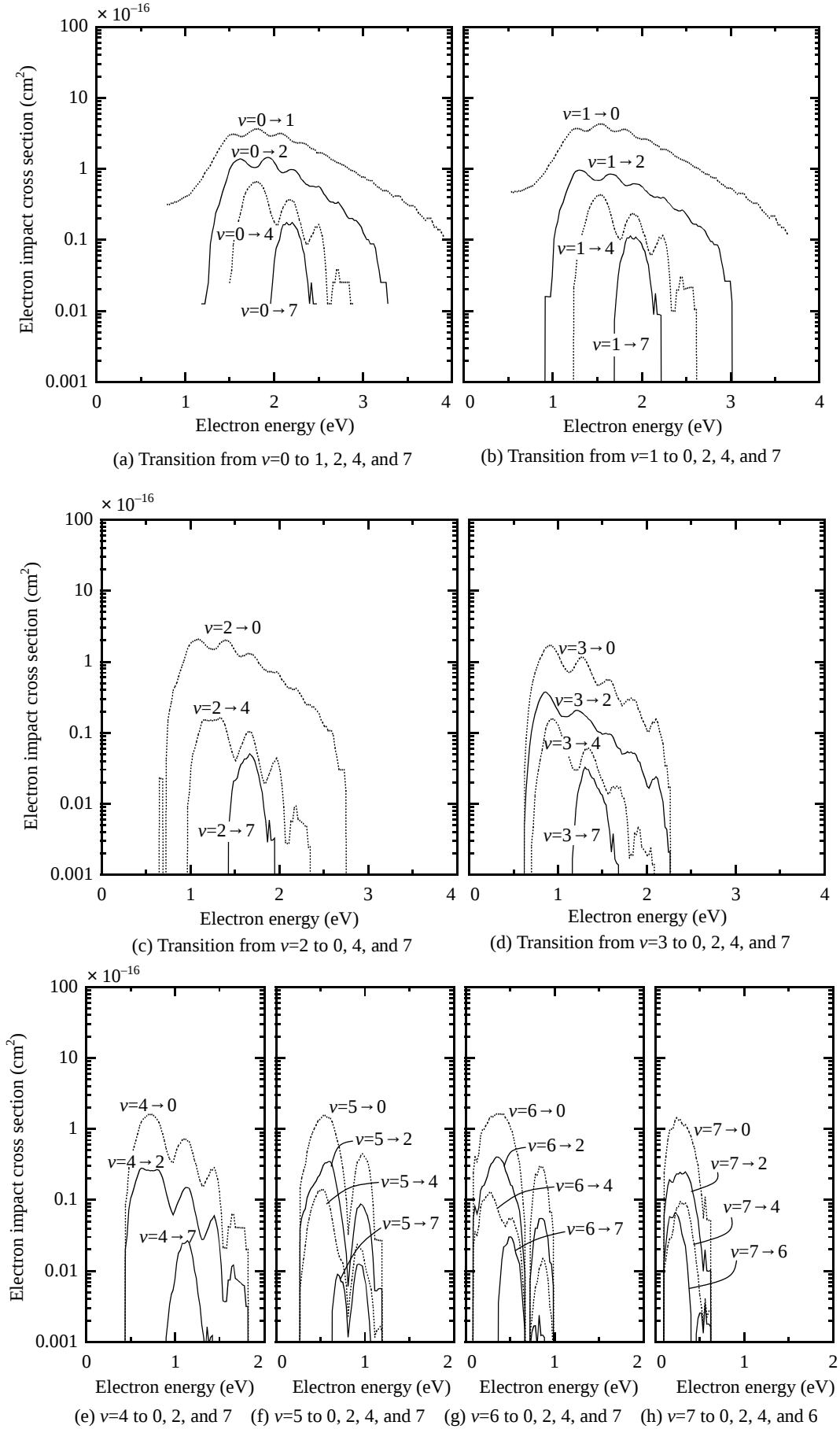


Fig. C-5 Electron impact cross section of vibrational excitation for CO molecule^{68,69}.

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：

$${}_{jk}k_{v,v-1}^{w,w+1} = {}_{jk}S_{v+1,v-1}^{w,w+1} + {}_{jk}L_{v+1,v-1}^{w,w+1} \quad (D1)$$

ここで ${}_{jk}k_{v,v-1}^{w,w+1}$ は j 分子が $v \rightarrow v-1$ へと遷移し k 分子が $w \rightarrow w+1$ 準位へと遷移する V-V 反応の反応速度定数[cm³/s]、 ${}_{jk}S_{v,v-1}^{w,w+1}$ は Schwartz-Slawsky-Herzfeld(SSH)理論から導かれた近距離相互作用力、 ${}_{jk}L_{v,v-1}^{w,w+1}$ 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：

$$\begin{aligned} {}_{jk}S_{v,v-1}^{w,w+1} &= S_{jk}^0 T \left[v / (1 - \delta_j v) \right] \left[w / (1 - \delta_j (w+1)) \right] {}_{jk}F_{v,v-1}^{w,w+1} \\ &\times Z_{jk} \exp[(\Delta E_j^{v-1} - \Delta E_k^w) / 2kT] \end{aligned} \quad (D2)$$

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

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

$$Z_{jk} = 4\sigma_{jk}^2 (\pi kT / 2\mu_{jk})^{1/2} \quad (D5)$$

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、 δ_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 $\Delta E_j^v = E_j^{v+1} - E_j^v$ 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：

$$\begin{aligned} {}_{jk}L_{v,v-1}^{w,w+1} &= L_{jk}^0 T^{-1} \left(g_j^{v,v-1} / g_j^{2,1} \right)^2 \left(g_j^{w,w+1} / g_j^{1,2} \right)^2 {}_{jk}F_{v,v-1}^{w,w+1} \\ &\times Z_{jk} \exp[(\Delta E_j^{v-1} - \Delta E_k^w) / 2kT] \end{aligned} \quad (D6)$$

$$\left(g_j^{v,v-1} / g_j^{2,1} \right)^2 = \left[(a_j + 1) / (a_j + 3 - 2v) \right]^2 \frac{v(a_j + 2 - 2v)(a_j + 4 - 2v)}{a_j(a_j + 3 - v)} \quad (D7)$$

$${}_{jk}F_{v,v-1}^{w,w+1} = \exp \left[- (1 - 4\delta) (\Delta E_j^{v-1} - \Delta E_k^w) / b_{jk} T \right] \quad (D8)$$

ここで $L_{jk}^0 = 1.614$ は経験パラメータ、 $a_j = 1/\delta_j$ 、 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)}：

$$P_{jk}^{v,v-1} = P_{jk}^0(T) [v / (1 - \delta_j v)] F_{jk}^{v,v-1} \times Z_{jk} \quad (D9)$$

$$F_{jk}^{v,v-1} = 1/2 [3 - \exp(-2/3 \lambda_{jk}^{v,v-1})] \exp(-2/3 \lambda_{jk}^{v,v-1}) \quad (D10)$$

$$\lambda_{jk}^{v,v-1} = 2^{-3/2} (\theta_{jk}^{VT} / T)^{1/2} (\Delta E_j^{v-1} / k) \quad (D11)$$

$$P_{jk}^0(T) = (1 - \delta_j) hckT \{ (p\tau_{jk}) F_{jk}^{1,0} [1 - \exp(-\theta_j / T)] \}^{-1} \quad (D12)$$

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

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

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[dyn 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。

$$P_{jk}^{v,v-1} = P_{jk}^{1,0} v \exp[\delta_{jk} (v-1)] \quad (D15)$$

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

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

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。

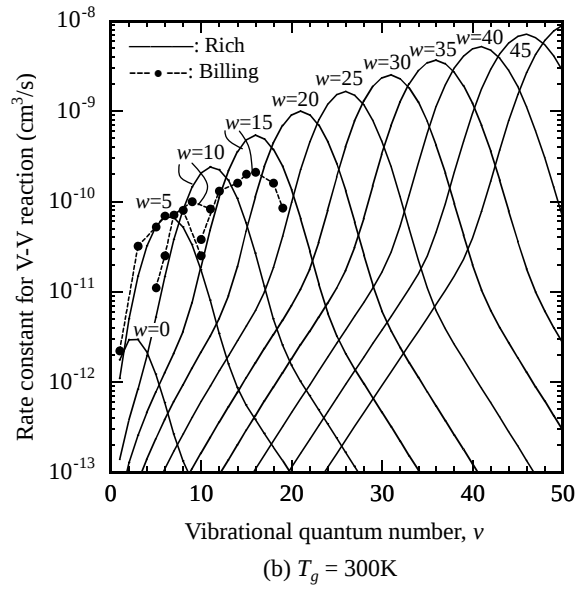
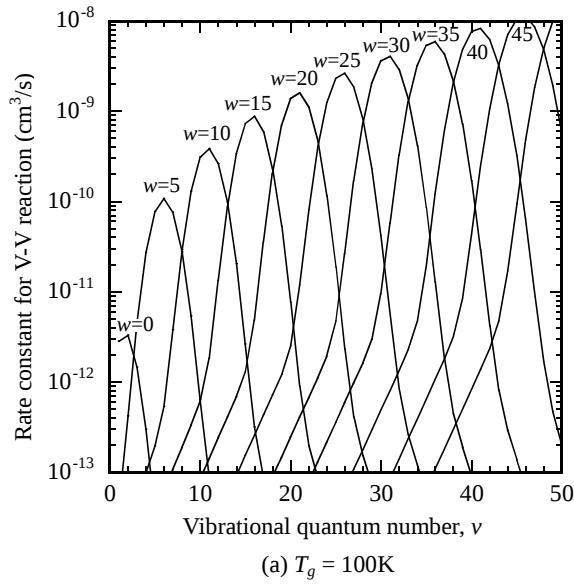


Fig. D-1 Rate constant for V-V reaction of CO molecule.
(w is the vibrational quantum number of collision partner.)

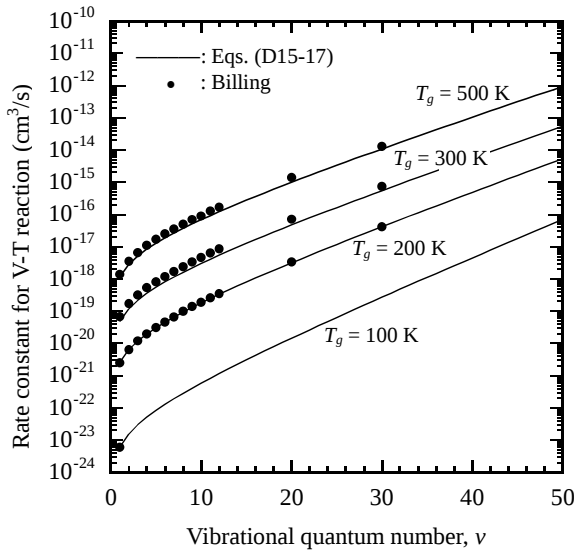


Fig. D-2 Rate constant for V-T reaction of CO molecule with CO

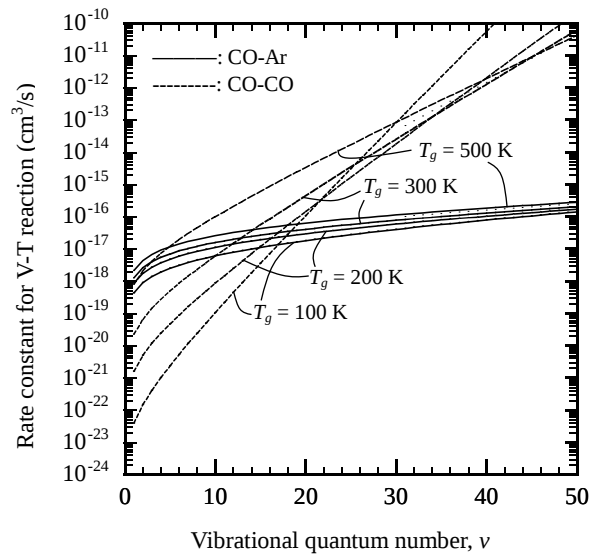


Fig. D-3 Rate constant for V-T reaction of CO molecule with CO and Ar

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。

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

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 $A_i^{1,0} = 30.3 \text{ s}^{-1}$ とした。また $b_i^v = a_i - 2v - 1$, $a_i = 1/\delta_i$, $u \leq 4$ 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。

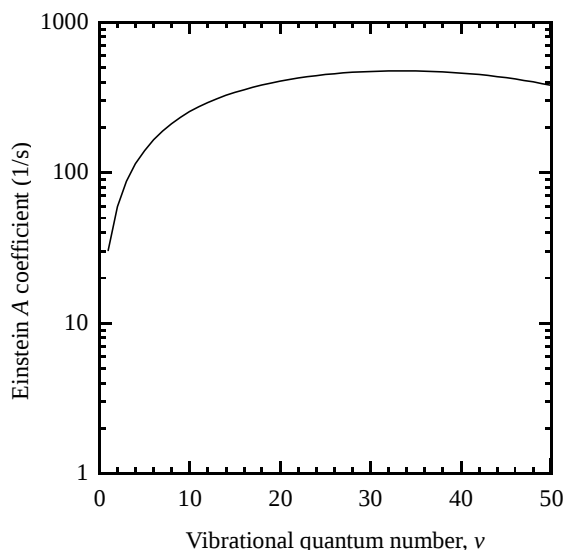


Fig. D-4 Rate constant for SRD reaction of CO molecule

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。

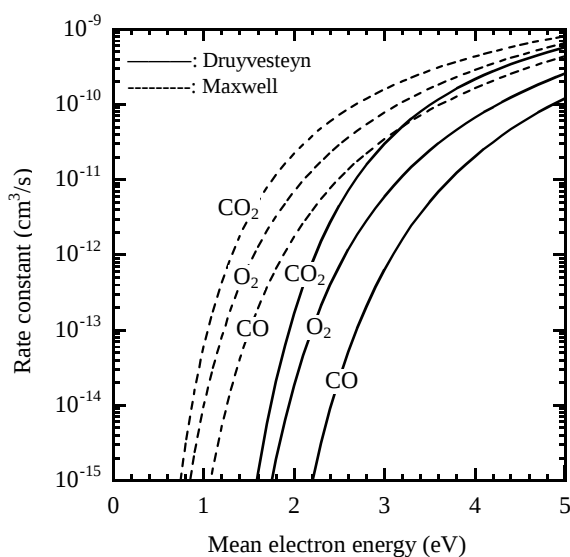
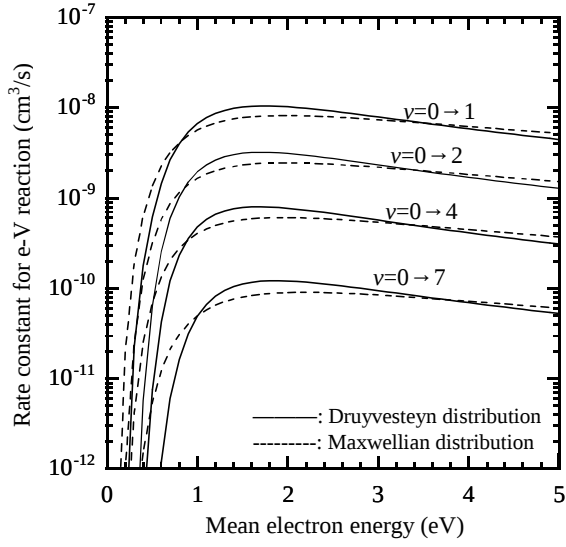


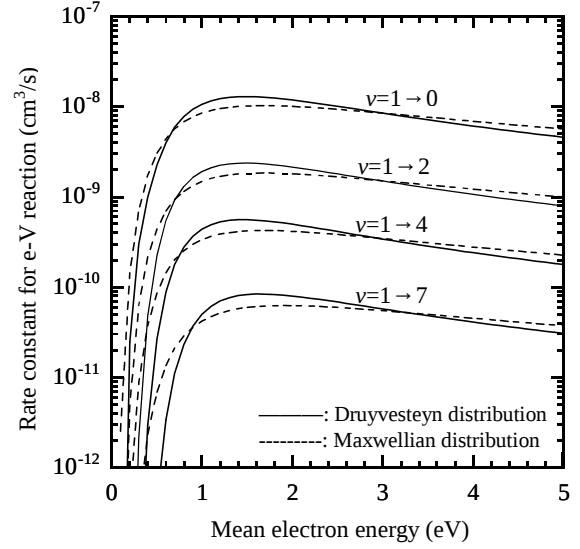
Fig. D-5 Rate constant for direct electron impact dissociation of CO, CO₂, and O₂ molecules.

D-5. e-V 反応の速度定数

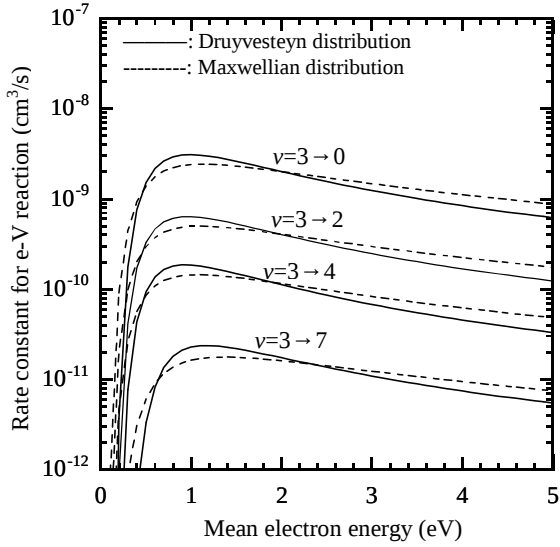
電子衝突による振動励起(e-V)反応の速度定数は本文第 3 章で述べたように式(3.5)式を用いて電子衝突断面積を積分することで導いた。この際、 $v=0$ 準位の CO 分子が $w=1-7$ 準位へと励起する反応の断面積は参考文献 68)の値を用いたが、 $v=1-7$ 準位の CO 分子が $w=0-7$ 準位へと励起・脱励起する反応の断面積は式(3.7)から計算し、その断面積データを用いて速度定数を求めた⁶⁹⁾。Fig. D-6 にそれら速度定数の計算結果を示す。



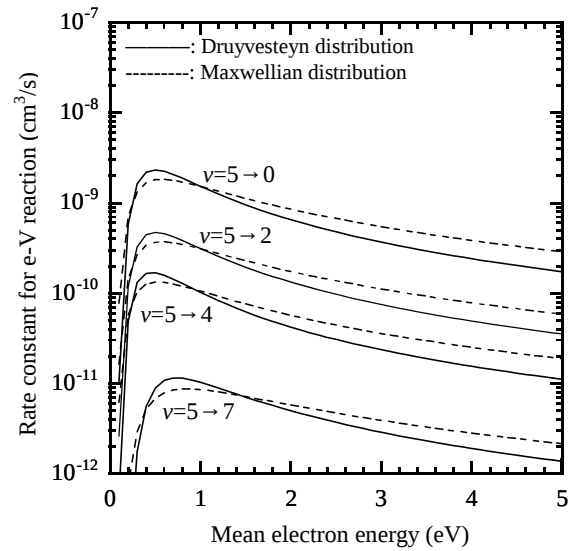
(a) Transition from $v=0$ to 1, 2, 4, and 7



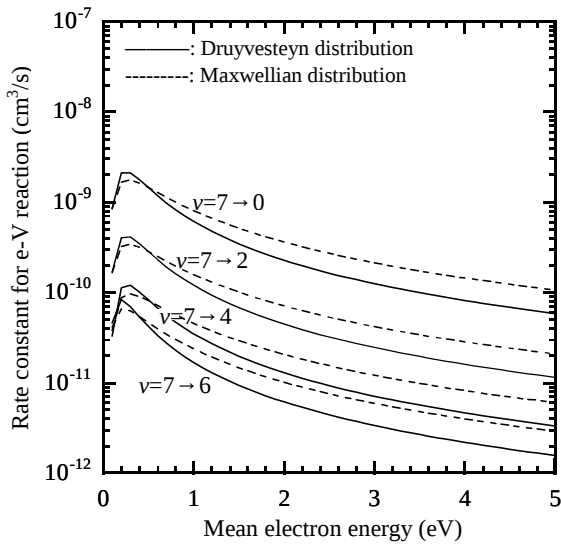
(b) Transition from $v=1$ to 0, 2, 4, and 7



(c) Transition from $v=3$ to 0, 2, 4, and 7



(d) Transition from $v=5$ to 0, 2, 4, and 7



(e) Transition from $v=7$ to 0, 2, 4, and 6

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

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

Run no.	Flow rate (sccm)			I (mA)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He				$\theta_{CO_2}(\%)$	$\theta_C(\%)$	$^{13}\beta_{CO_2}$	$^{13}\beta_C$
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-2 Experimental results with different discharge current ($t_r=0.58s$, $p=6Torr$)

Run no.	Flow rate (sccm)			I (mA)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He				$\theta_{CO_2}(\%)$	$\theta_C(\%)$	$^{13}\beta_{CO_2}$	$^{13}\beta_C$
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

E-2. 放電圧力依存

Table E-3 Experimental results with different discharge pressure ($I=2\text{mA}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			t_r (s)	P (Torr)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He					$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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-4 Experimental results with different discharge pressure ($I=1\text{mA}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			t_r (s)	P (Torr)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He					$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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 ($I=2\text{mA}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			t_r (s)	P (Torr)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He					$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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

E-3. Ar モル分率依存

Table E-6 Experimental results with different Ar mole fraction ($I=2\text{mA}$, $t_r=0.17\text{s}$, $p=6\text{Torr}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He			$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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-7 Experimental results with different Ar mole fraction ($I=2\text{mA}$, $p=6\text{Torr}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			t_r (s)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He				$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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 ($I=2\text{mA}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			t_r (s)	p (Torr)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He					$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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

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

Run no.	Flow rate (sccm)			V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He			$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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-10 Experimental results with different He mole fraction ($I=2\text{mA}$, $p=6\text{Torr}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			t_r (s)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He				$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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 ($I=2\text{mA}$, $t_r=0.17\text{s}$, $p=6\text{Torr}$)

Run no.	Flow rate (sccm)			V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He			$\theta_{\text{CO}_2}(\%)$	$\theta_{\text{C}}(\%)$	$^{13}\beta_{\text{CO}_2}$	$^{13}\beta_{\text{C}}$
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)

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

Run no.	Flow rate (sccm)			I (mA)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He				$\theta_{CO_2}(\%)$	$\theta_C(\%)$	$^{13}\beta_{CO_2}$	$^{13}\beta_C$
B-46	5	195	0	2	3.3	7.3	0.244	0.261	1.00	1.09
B-50	5	195	0	6	3.7	8.1	2.020	1.760	0.98	0.97
B-49	5	195	0	10	3.4	7.5	4.758	3.975	0.97	0.96
B-51	5	195	0	14	3	6.6	7.495	6.191	0.98	0.97

E-7. 放電電流依存($T_w=273K$)

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

Run no.	Flow rate (sccm)			I (mA)	V (kV)	E/N (Td)	Reaction yields		Enrichment coefficients	
	CO	Ar	He				$\theta_{CO_2}(\%)$	$\theta_C(\%)$	$^{13}\beta_{CO_2}$	$^{13}\beta_C$
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

謝辞

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