

同位体選択的な振動励起の緩和機構

Relaxation mechanism of isotope selective vibrational excitation

研究代表者 京都大学エネルギー理工学研究所助手 作花哲夫
Instructor, Institute of Advanced Energy, Kyoto University
Tetsuo SAKKA

Vibrational relaxation rate of $\text{CClF}_2\text{CHCl}_2$ gas excited by TEA CO_2 laser in the presence of various addition gases was measured by thermal lensing (TL) technique.¹ The collision efficiency was calculated to be the order of 10^{-2} - 10^{-3} . The vibrational relaxation rate was higher for large molecules, implying that off-resonant vibrational energy transfer is playing a role in the relaxation process. The relaxation was fast for high fluence irradiation, indicating that the relaxation in a quasi-continuum region is faster than a discrete region. By comparing the present results with the product yield measurement² it is revealed that a small difference in vibrational relaxation rate of a reactant molecule results in a significant difference in the reaction rate.

研究目的

同位体は化学的性質の類似性のためその分離が非常に難しい。現在実用化されている遠心分離法等の物理的な方法では分離係数は概して低い。そのような中でレーザーを用いた赤外多光子解離反応による水素の同位体分離はその分離係数が非常に高いことで注目されている。赤外多光子解離反応は分子の振動レベルを逐次的に励起し、解離反応に至る現象である。同位体置換により分子振動の振動数がシフトすると、適当な波長の光照射により一方の同位体を含む分子のみの励起、分解が可能になる。この方法による同位体分離の作業物質として必要な条件は、一方の同位体を含む物質のみが光を吸収すること、照射により反応すること、さらに、同位体選択的な励起が反応時まで持続することである。この中で特に最後の条件については、振動励起エネルギーの種々の緩和プロセスを考慮する必要があり、容易に

解決できない。現状では振動励起エネルギーの緩和機構が明確になっていないため、この条件を満足する作業物質を選定する指針がない。同位体選択的な振動励起状態の緩和と解離反応の競合を実時間的に測定し、その機構を分子論的に解明することにより、赤外多光子解離による同位体分離の作業物質の分子設計が可能になると考えられる。

一方、クロロフルオロエタン類は、C-F結合に関連する振動モードが炭酸ガスレーザーの発振波長域に現われやすいことやC-F結合が解離しにくいために副反応を減らすことができることなどの理由で赤外多光子解離反応の研究対象となってきた。我々はこれまでにクロロフルオロエタン類の赤外多光子解離反応で、分子衝突による振動脱励起が反応速度の低下を招くと同時に分子衝突による振動エネルギー移動が同位体選択性を低下させることを定量的に明らかにしてきた。とくに、試料に添加ガスを導入し

たときの赤外多光子解離反応の収率は添加ガスの量と種類に大きく依存することがわかっている¹。

分子の振動脱励起速度を調べる方法の一つにパルスレーザーにより励起された分子の脱励起による発熱速度の測定がある。レーザー照射体積では発熱の空間分布のため屈折率分布が生成し、そこを通過する検出光はあたかもレンズを通過したかのように拡がる。この効果は熱レンズ効果²と呼ばれている。熱レンズの生成速度を測定することにより熱発生速度定数が得られるため、添加ガスとの分子衝突による無輻射遷移の速度を定量的に求めることができ、さらに、ガス種による衝突効果の違いを明らかにできる可能性がある。

本研究では、振動励起した試料の脱励起速度に対する添加ガスの種類および圧力の効果を熱レンズ法により実時間的に調べ、赤外多光子解離反応の作業物質に要求される性質を明確にすることを目的とする。

研究経過

研究は実験装置の組み立て、実験、データの解析、および考察という流れにそって行った。

組み立てた実験装置の概略を図1に示した。円形のビームプロフィールを持つパルスTEA-CO₂レーザーとCW-He-Neレーザーをそれぞれ励起および検出光とし、両レーザービームをGeのビームスプリッターを用いて同軸にし、気体セル中の試料に照射した。気体セルは真空ラインと接続させ、試料および添加ガスの圧力を調節できるようにした。

試料中に熱が発生すると検出光が拡がるため、検出光の中心部を切り出しているアパーチャーを通過する光量が減少する。アパーチャー通過後の光をフォトダイオードで検出し、その信号をデジタルスコープに取り込み、熱レンズ生成時のシグナルを解析することにより振動脱励起の速度定数を求めた。

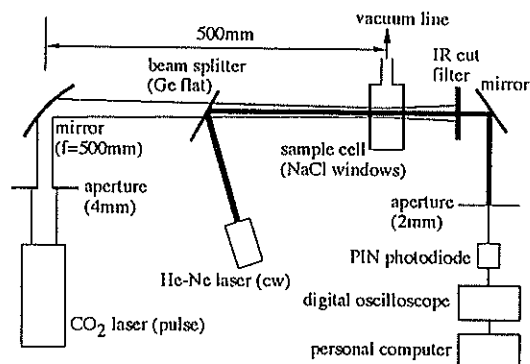


Fig. 1. Experimental setup.

試料には反応メカニズムが比較的によく解明されているクロロフルオロエタン (CClF₂CHCl₂) を用いた¹。励起光フルエンスを1.0J/cm²あるいは0.4J/cm²とし、He, CF₄, CF₃CDBrClを添加した場合の添加ガス分圧依存性を調べた。

ここでは、発熱は単一の指数関数で記述されると仮定した。熱レンズ信号は発熱量に比例することから、それを指数関数に回帰し、その回帰パラメータとして発熱の速度定数を得た。なお、発熱の速度定数は振動脱励起の速度定数と一致する。

図2にはこの速度定数が添加ガス分圧の関数としてプロットしてある。いずれの添加ガスの場合も、高フルエンスで発熱の速度定数は大きい。これは、いわゆる準連続状態と呼ばれる高振動励起状態では脱励起速度が大きく、低振動励起状態では小さいことを示している。しかしながら、大きな分子を添加した場合に比べて小さな分子を添加した場合には励起光フルエンスの影響が小さいという傾向が見られた。これは、より大きな分子との衝突では振動状態密度が大きいため振動エネルギーを一部並進エネルギーに変換するような共鳴条件からずれた振動エネルギー移動の確率が大きくなるためと解釈できる。

脱励起の速度定数は試料分子どうしの衝突と試料

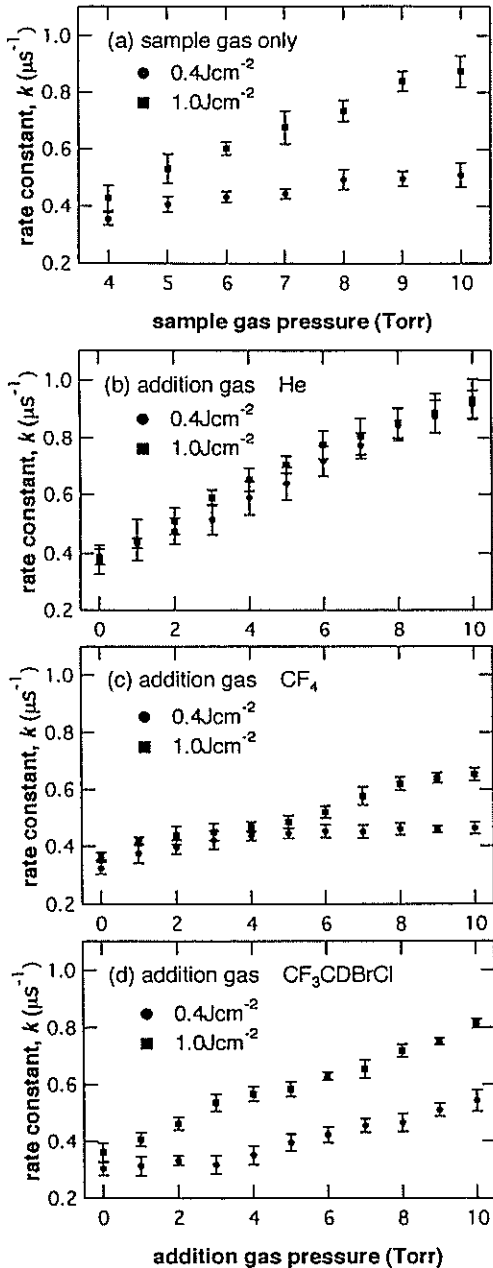


Fig. 2. Rate constant of heat production as a function of addition gas pressure. The sample gas pressure was 4 Torr. The buffer gas is (a) sample gas itself (in this case the sample gas pressure is not necessarily 4 Torr), (b) He, (c) CF_4 , and (d) CF_3CDBrCl . The fluence of the excitation laser pulse was 1.0 Jcm^{-2} or 0.4 Jcm^{-2} .

Table 1. Comparison of rate and energy parameters. $\langle E \rangle_0$: ensemble averaged excitation level, $\langle \Delta E \rangle$: average energy transferred to the translational degrees of freedom by a single collision, k/k_{coll} : collision efficiency.

addition gas	fluence Jcm^{-2}	$\langle E \rangle_0$ cm^{-1}	k/k_{coll} $\times 10^{-3}$	$\langle \Delta E \rangle$ cm^{-1}
$\text{CClF}_2\text{ClICl}_2$	1.0	12300	8.7	107
	0.4	5000	3.8	19
CF_3CDBrCl	1.0	12300	5.3	65
	0.4	5000	2.5	13
CF_4	1.0	12300	3.4	42
	0.4	5000	2.8	14
He	1.0	12300	3.0	37
	0.4	5000	2.3	12

と添加ガス分子との衝突の両方の効果を含んでいる。ここでは、すべての実験で試料分圧を一定としたため、前者の効果は一定となる。前者の効果を引き、後者の効果のみを取り出したものを図3にプロットした。ここで、横軸を異なる添加ガスの間での比較が可能になるように圧力ではなく試料分子と添加ガス分子との衝突頻度とした。表1には吸収係数から求めた平均の励起エネルギー、衝突頻度に対する脱励起速度の比率（有効衝突率）、一回の衝突あたりの振動-並進エネルギー移動量を記述した。

フルエンスが低いときは発熱速度定数の衝突頻度依存性は添加ガスによらないが、高フルエンスでは大きな分子ほど発熱速度定数が大きいことがわかった。このことは、振動エネルギー移動が衝突分子の振動状態密度に依存することを示唆しており、上記の共鳴条件からずれた振動エネルギー移動による解釈を支持する結果となっている。

参考文献¹によるとヘリウムを添加した場合と CF_4 の場合では赤外多光子解離反応の速度が大きく異なっている。本研究で得られた結果ではヘリウム

とCF₄の差はわずかである。したがって、振動脱励起速度の非常に小さな差が赤外多光子解離反応に大きな影響を及ぼしていると考えられることができる。

研究成果

クロロフルオロエタンの赤外多光子解離反応の前段階としての振動励起状態からの脱励起による熱の発生速度（脱励起速度）を熱レンズ法で測定した。

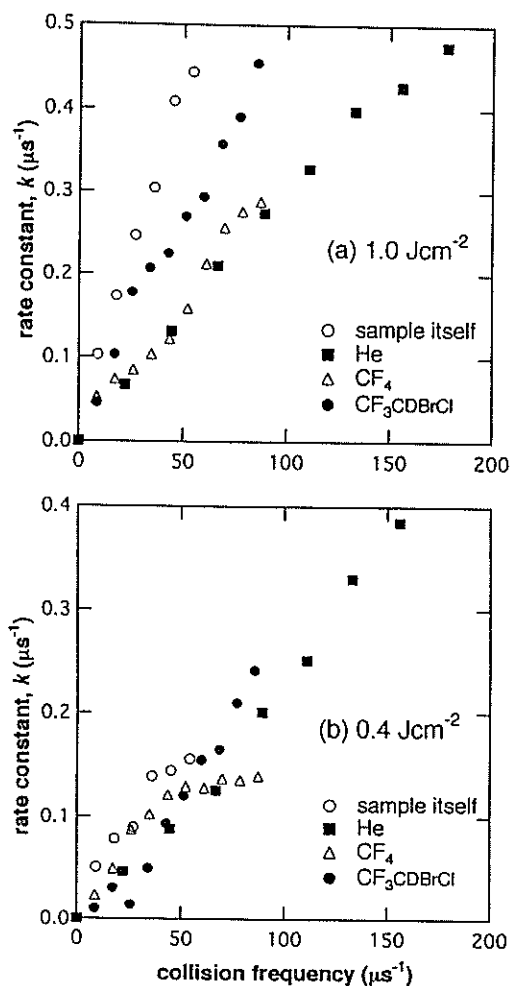


Fig. 3. The rate constant of the heat production as a function of collision frequency between sample molecules and addition gas molecules. The fluence of the excitation laser pulse was (a) 1.0 Jcm⁻² and (b) 0.4 Jcm⁻².

脱励起速度は励起レーザーパルスのフルエンスに依存し、また添加ガス種によりフルエンスの効果に差異があることが明らかになった。このことは、振動状態密度が脱励起速度に大きな影響を及ぼしていることを示している。また、脱励起速度と解離反応速度との対応を検討すると脱励起速度の小さな違いが反応に大きく影響することがわかった。

レーザー同位体分離の作業物質としては、同位体選択性、反応性の両面とも振動緩和あるいは振動エネルギー移動の少ない方がよい。したがって、上記の結果は他の条件を満足すれば比較的小さな分子を作業物質として用いれば良いことを示唆している。

今後の課題と発展

図 2 (a)で脱励起速度の試料圧依存性が原点を通らないことや、図 3で添加ガスとの衝突頻度依存性が直線からかなりずれるものがあるなど単純な理論との整合性が悪いものがある。これらを解決することが卑近な課題として掲げられる。

さらに、今後、振動状態密度と脱励起の関係をより定量的に予言できる理論を考案することが重要な課題になると考えている。

参考文献

- 1 T. Sakka, H. Furuya, M. Iwasaki, and Y. Ogata, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **91**, 983 (1995).
- 2 T. Sakka, T. Tsuboi, and Y. H. Ogata, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **93**, 1305 (1997).

発表論文リスト

- 1 "Thermal lensing study on the vibrational relaxation of highly excited chlorofluoroethane"
T. Sakka, K. Matsumura, T. Tsuboi, and Y. H. Ogata, Chemical Physics Letters, submitted for publication.