

PNC TN1410 92-050
92AN-3000E-0010C

公開資料

相平衡同位体効果に関する 分子運動論的研究



1992年6月

動力炉・核燃料開発事業団
核燃料施設計画部

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)1992

相平衡同位体効果に関する分子運動論的研究

矢戸弓雄*

要 旨

- (1) NやCなど軽元素の同位体分離法として重要な蒸留法について、その分離係数を予察する基礎を構築するため、相平衡同位体効果を分子運動論的に検討した。
- (2) 蒸留法における同位体分離係数は、凝縮相における並進運動を束縛する力とこれによって生じる回転運動を束縛する力及び分子内振動によって表現することができる。得られた表現式は従来の格子振動モデルに比べ、決定すべき分子間力パラメータが少なく（3パラメータ）、また分子運動を具体的にイメージできるものとなっている。
- (3) N_2O の4つの同位体異性体の蒸気圧データ、及び HCl と DCl の凝縮状態における回転振動スペクトルから分子間力パラメータを決定した。
- (4) ここで対象とした直線多原子分子 (N_2O , HCl) の並進運動及び回転運動に伴う平均振幅を他の分子のそれと比べた結果、同じ換算温度で比較すれば、並進振幅は分子の種類、重さ、大きさによらず一定であり、対応状態の原理があてはまることが明らかとなった。
- (5) 上の結果を用いて、実験値との比較が可能な O_2 , Cl_2 について分離係数を推定し、実験結果をよく再現することを確認した。

* 動力炉・核燃料開発事業団 核燃料施設計画部

相平衡同位体効果に関する分子運動論的研究

目 次

序	1
1. 本研究の背景（相平衡同位体効果と統計力学）	1
1.1 相平衡同位体効果（同位体蒸気圧比）	1
1.2 相平衡同位体効果と古典力学	2
1.3 分子を構造のない粒子と見做した場合	3
1.4 質量の同じ同位体異性体の蒸気圧	3
1.5 従来の理論（格子振動モデル）	5
2. 本研究の狙いと特徴	6
2.1 並進-回転相互作用（直線分子）	6
2.2 本モデルに基づく分配関数表現	7
2.3 本モデルに基づく同位体の蒸気圧比	8
3. N_2O 同位体異性体の蒸気圧測定	9
3.1 同位体異性体の調製	9
3.2 蒸気圧測定装置及び測定方法	10
3.3 蒸気圧測定結果	11
3.4 測定結果の検討	11
4. $HC1$ 同位体異性体の振動回転スペクトル測定	12
4.1 同位体異性体の調製	12
4.2 スペクトル測定装置及び測定方法	13
4.3 測定結果	15
4.4 測定結果の検討	17
5. 並進振幅と回転振幅に関する考察	19
5.1 並進振幅	19
5.2 回転振幅	20
6. 対応状態則に基づく同位体分離係数の推定	21
参考文献	23

相平衡同位体効果に関する分子運動論的研究

核燃料施設設計画部

矢 戸 弓 雄

序

気-液平衡などの相平衡における同位体効果は分子蒸留法による同位体分離などの実应用的応用があるだけでなく、液体状態など凝縮系のミクロな分子運動を研究する有用な手段を与える¹⁻⁵。逆に、ミクロな分子挙動が把握できれば、各種分子の相平衡同位体効果（分離係数）の予察が可能となり、事業団でも模索研究が進められているNやCなど軽元素同位体分離法開発にも新しい道を拓くことが期待できる。これまでの相平衡同位体効果の研究では、凝縮相における分子運動を格子振動として捉えているため、決定すべき分子間力パラメータが多いのが欠点である。これは凝縮系の分子運動のなかでも理論的アプローチが困難な分子回転についての知識が不十分なためである。本研究は、こうした観点から、凝縮系に於ける分子間力を具体的なイメージとして捉えやすい形で表現し、統計熱力学的あるいは分光学的手段によって、凝縮相における分子運動と相平衡同位体効果の体系的理解を得ようとしたものである。

1. 本研究の背景

1.1 相平衡同位体効果と統計力学

凝縮相と気相の自由エネルギー μ を分子分配関数 Q で表せば、次式が得られる⁶。

$$\begin{aligned}\mu_g &= -kT \ln Q_g + (kT \ln N_A! + PV) / N_A \\ &= kT \{ -\ln Q_g + \ln P - \ln(kT)^{5/2} (2\pi/h^2)^{3/2} \} \quad \text{--- ①}\end{aligned}$$

$$\mu_c = -kT \ln Q_c + p_v c / N_A \quad \text{--- ②}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} k : \text{ボルツマン定数} \\ h : \text{プランク定数} \\ T : \text{絶対温度} \\ N_A : \text{アボガドロ数} \\ PV : \text{気相の圧力とモル体積 (仕事関数)} \\ p_v c : \text{凝縮相の圧力とモル容積 (" ")} \end{array} \right.$$

なお、①式の導出には次の関係を用いた。

$$\ln N_A! = N_A \ln N_A - N_A \text{ (Sterlingの公式)}$$

$$PV/N_A kT = 1 + BP + (1/2)CP \approx 1$$

$pv_c/N_A \approx 0$ 及び相平衡条件 $\mu_g = \mu_c$ から,

$$\ln P = \ln(Q_g/Q_c) + \text{const.} \quad \text{————— ③'}$$

従って, 同位体の蒸気圧比は次式で与えられる (プライムは同位体異性体を表す)。

$$\ln(P'/P) = \ln(Q_c/Q'_c) - \ln(Q_g/Q'_g) \quad \text{————— ③}$$

1.2 相平衡同位体効果と古典力学 (N原子分子)

N原子分子の古典的分配関数は④式のように表現される⁶。ハミルトニアンを運動エネルギー項とポテンシャルエネルギー項で与えると, 運動エネルギー項は分離され④'式が得られる⁷。

$$Q_{cl.} = (1/h^{3N}) \int \int \dots \int e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{x})/kT} d\mathbf{p} d\mathbf{x} \quad \text{————— ④}$$

$$(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = (p_1, p_2, \dots, p_{3N}, x_1, x_2, \dots, x_{3N})$$

$$= \prod_{i=1}^{3N} (2\pi m_i kT/h^2)^{1/2} \int \int \dots \int e^{-V(\mathbf{x})/kT} d\mathbf{x} \quad \text{————— ④'}$$

m_i : 構成原子質量

今の場合, Born-Oppenheimer近似 (核の運動に比べ, 電子の運動は極めて速く, 両者は独立と考えることができるという近似) が適用できるので, ポテンシャルエネルギーは同位体に依らないと考えることができる。

$$V'(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}) \quad \text{————— ④''}$$

$$\therefore (Q/Q')_{cl.} = \prod_{i=1}^{3N} (m_i/m'_i)^{1/2} \quad \text{————— ⑤}$$

⑤式を③式に代入して考えれば明らかなように, 古典的には相平衡同位体効果は生じない。

$$\ln(P'/P)_{cl.} = 0, \quad \text{i.e. } P' = P$$

すなわち、相平衡同位体効果は量子効果である。そこで、同位体分子の蒸気圧比を古典力学からのズレとして表現することにする。

$$\ln(P'/P) = \ln\{(Q_c/Q'_c)/(Q_c/Q'_c)_{cl.}\} - \ln\{(Q_g/Q'_g)/(Q_g/Q'_g)_{cl.}\} \quad \text{--- ⑥}$$

1.3 分子を構造のない粒子と見做した場合

分子を構造のない質点粒子と見做す場合は、内部モード（分子振動と分子回転）は考えず、並進モードのみを考えればよい（単原子分子を考えているに等しい）。この場合、分配関数は次のように表される（Wigner⁸）。

$$Q_{trans}/Q_{trans,cl} = 1 - \{\hbar^2/24kTM\} \langle (\nabla U/kT)^2 \rangle. \quad \text{--- ⑦}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla U_c : \text{相互作用ポテンシャルの分子変位に関する1階導関数} \\ \quad \quad \quad (\text{並進運動を束縛する力}) \\ \nabla U_g : \text{気相の分子間相互作用は弱い。} \quad \nabla U_g = 0 \\ M : \text{分子質量} \end{array} \right.$$

$$\therefore \ln(P'/P) = (\hbar^2/24kT)(1/M' - 1/M) \langle (\nabla U/kT)^2 \rangle. \quad \text{--- ⑧}$$

⑧式によれば、軽い同位体は常に高い蒸気圧をもち、質量の同じ同位体異性体の蒸気圧差はないということになる。

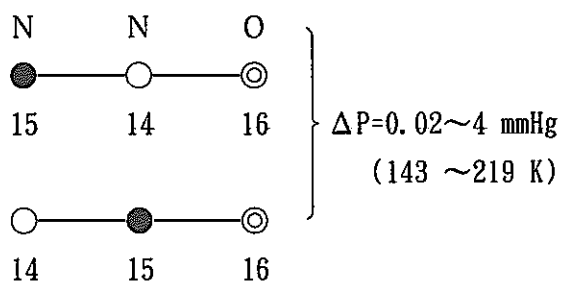
なお、単原子分子について同位体の蒸気圧比が測定できれば、⑧式から並進運動を束縛する力（平均自乗力）を求めることができる。

1.4 質量の同じ同位体異性体の蒸気圧

⑧式は、同位体の蒸気圧比が測定できれば、凝縮相における分子間力の研究に直結することを意味しており、このため単原子分子（Ne, Arなど）の蒸気圧における同位体効果の研究が促進された⁹⁻¹⁰。しかしながら、図1.1の例に示したように、多原子分子の場合には、質量の同じ同位体異性体が存在し、それらの蒸気圧もまた僅かに差があることが判明してきた。この実験結果は構造のない粒子モデルでは説明不可能であり、1970年代には格子振動モデル（結晶モデル）による説明が進められた。

N_2O 分子¹¹:

Y. Yato et al., J. Chem. Phys., 63, 1555(1975)



C_2H_4 分子¹²:

Y. Yato et al., J. Chem. Phys., 66, 1689(1977)

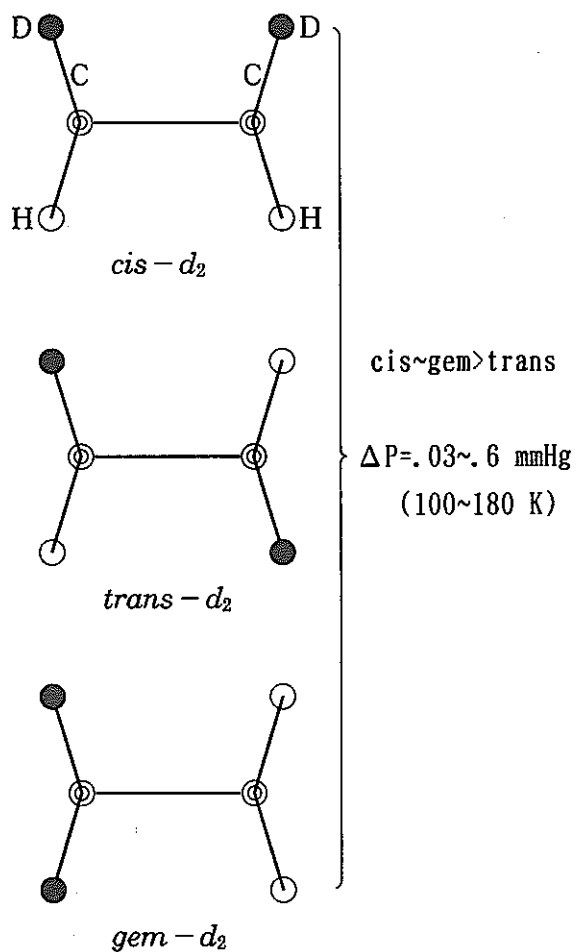


図1.1 質量の同じ同位体異性体とその蒸気圧測定例

1.5 従来の理論（格子振動モデル）

格子振動数 ν は基準座標 Q で表現した次の運動方程式から求めることができる¹³。

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad \text{---⑨}$$

$$\lambda_k = 4\pi\nu_k^2, \quad k = 1, 2 \dots 3N$$

運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー V を⑩式のように、変位座標 R から基準座標 Q に変換（主軸変換）する

$$T = (1/2) \tilde{R} G^{-1} R = (1/2) \tilde{Q} Q \quad \text{---⑩}$$

$$V = (1/2) \tilde{R} F R = (1/2) \tilde{Q} \Lambda Q$$

ことによって、固有振動数 ν に関する次の行列方程式が得られる。この場合、ポテンシャルエネルギー行列 F は同位体に依存しないので、同位体効果は運動エネルギー行列 G に起因することになる。

$$|GF - \lambda E| = 0, \quad \lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2 \quad \text{---⑪}$$

$$|G'F - \lambda'E| = 0, \quad \lambda'_k = 4\pi^2 \nu'_k{}^2$$

G, F : $3N \times 3N$ の行列。

運動エネルギー行列 G は、分子構造、結晶構造から決定できるので、蒸気圧データなどから同位体に依存しないポテンシャルエネルギー行列 F を決定することになる。しかし、決定すべき F_{ij} は膨大な数になり、これが凝縮相における分子運動を理解し難くしている原因ともなっている。

$$\text{決定すべき } F_{ij} \text{ の数} = \begin{cases} \text{N}_2\text{O の場合} : & 9 \times 8/2 + 9 = 45 \text{ 個} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \text{ の場合} : & 18 \times 17/2 + 18 = 171 \text{ 個} \end{cases}$$

2. 本研究の狙いと特徴

第1章に述べたように、これまでの相平衡同位体効果の研究は凝縮系の分子運動を格子モデルとして取り扱ってきたため、（液体に対しても結晶モデルが適用されているという不自然さを別にしても）凝縮系における分子運動が理解し難く、従って体系的な法則等を見出すこともできないという欠点がある。

そこで本研究では、

分子運動モデルをもっと単純に、
具体的イメージをもたせることはできないか！

との観点から、同位体置換による重心変位に着目して凝縮系分子運動のモデル化を行った。

1.1 並進-回転相互作用モデル（直線分子）

- (1) 凝縮系における分子は周囲の分子集団からある方向の力（分子間力） $-\nabla U$ が作用しており、並進運動を束縛している。
- (2) 分子は重心 z のまわりで回転運動するが、相互作用中心 z_i （分子間力が分子軸を通過する点）が重心異なる場合には、分子の回転運動もまた、この分子間力によって束縛されることになる（図1.2 参照）。

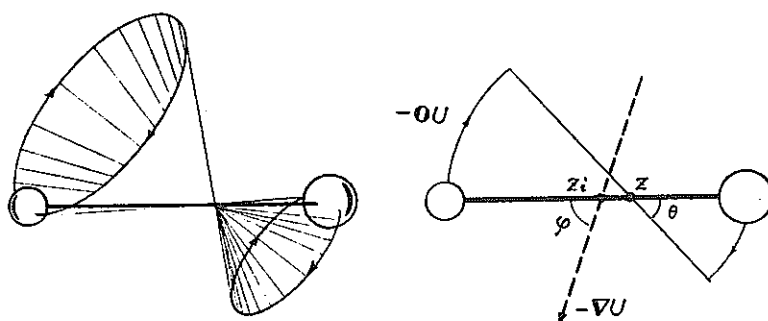


図1.2 凝縮系における分子間相互作用のモデル化

- OU : 分子間相互作用ポテンシャルの配向変位角に関する1階導関数（回転運動を束縛するトルク）
- z : 分子の重心
- z_i : 相互作用中心（分子間力が分子軸を通過する点であり、電荷分布中心と考えてもよい）

(3) 分子間相互作用モデルの定式化

i) z_i のまわりで測定されるトルク = 0

ii) z のまわりで測定されるトルク OU には分子間力 ∇U が含まれてくる。

$$-OU = -(z - z_i)(\nabla U \times \hat{z}) \quad \text{—————} \textcircled{12}'$$

\hat{z} : 分子軸に沿った単位ベクトル

iii) 同位体分子の重心 z'_i のまわりで測定されるトルクは

$$-O'U = -(z' - z_i)(\nabla U \times \hat{z}) \quad \text{—————} \textcircled{12}''$$

で表されるから $\textcircled{12}'$ と $\textcircled{12}''$ から z_i を消去すると次式が得られる。

$$O'U = OU + (z' - z)(\nabla U \times \hat{z}) \quad \text{—————} \textcircled{12}'''$$

従って、平均自乗トルクは重心変位の 2 次関数となる。

$$\langle (O'U/kT)^2 \rangle$$

$$= \langle (OU/kT)^2 \rangle + 2g_1(z' - z) + g_2(z' - z)^2 \quad \text{—————} \textcircled{12}$$

$$\begin{cases} g_1 = \langle (OU/kT) \rangle \langle (\nabla U \times \hat{z}/kT) \rangle \\ g_2 = \langle (\nabla U \times \hat{z}/kT)^2 \rangle = \xi \langle (\nabla U/kT)^2 \rangle \quad \text{—————} \textcircled{13} \\ \xi = \langle \sin^2 \varphi \rangle \approx 0.8 \quad (\because 2/3 < \xi < 1) \end{cases}$$

ここで、 g_1, g_2 はそれぞれ、回転-並進相互作用の 1 次及び 2 次項の係数である。また、同位体置換に伴う重心変位を問題にしていることから、2 次項の寄与は極めて小さいと考えてよい。

1.2 本モデルに基づく分配関数表現

本モデルの場合、並進、回転、分子内振動の分配関数は、それぞれ次のように表現できる。

並進項 : (Wigner⁸)

$$Q_{trans}/Q_{trans.cl} = 1 - \{ \hbar^2/24kTM \} \langle (\nabla U/kT)^2 \rangle_c \quad \text{—————} \textcircled{7}$$

回転項 : (Kirkwood¹³)

$$Q_{rot}/Q_{rot.cl} = 1 + \hbar^2/6kTI_e - \{ \hbar^2/24kTI_e \} \langle (OU/kT)^2 \rangle$$

$$I_e = \hbar^2/8\pi^2 B \quad \text{—————} \textcircled{14}$$

I_e, B : 慣性モーメント及び回転定数

振動項 :

$$Q_{vib}/Q_{vib.cl} = -(hc/kT) \sum_{i=1}^{3N-5} (1/2\nu_i) \nu_i \quad \text{—————} \textcircled{15}$$

ν : 振動遷移量子数(0→2 遷移であれば $\nu=2$)

1.3 本モデルに基づく同位体の蒸気圧比

⑦⑭⑮式を⑥式に代入することによって、⑩及び⑰式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln(P'/P) &= (hc/2\nu kT) \sum_{i=1}^{3N-5} \{ (\nu'_c - \nu_c) - (\nu'_g - \nu_g) \}_i \\ &\quad + (hc/12kT) \{ B' \langle (O'U/kT)^2 \rangle - B \langle (OU/kT)^2 \rangle \}_c \\ &\quad + (\hbar^2/24kT) (1/M' - 1/M) \langle (\nabla U/kT)^2 \rangle_c \quad \text{—————} \textcircled{16} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= (hc/2\nu kT) \sum_{i=1}^{3N-5} \{ (\nu'_c - \nu'_g)(\nu'_g - \nu_g)/\nu'_g \}_i \\ &\quad + (hc/12kT) (B' - B) \langle (O'U/kT)^2 \rangle \\ &\quad - (hcB'/6kT) (z - z') \langle (OU/kT) \rangle \langle (\nabla U \times \hat{z}/kT) \rangle \\ &\quad + \left\{ \frac{\hbar^2}{24kT} \left(\frac{1}{M'} - \frac{1}{M} \right) - \xi \frac{hcB'}{12kT} (z - z')^2 \right\} \langle (\nabla U/kT)^2 \rangle \quad \text{—————} \textcircled{17} \end{aligned}$$

分子振動モードは既知と考えてよいので、⑩及び⑰式からそれぞれ次の課題解決案が得られる。

(a) 同位体異性体間の蒸気圧比と回転トルクの違いが分かれば、⑩式から分子間力が決定できる。

(b) 3対の同位体蒸気圧比が測定できれば、⑰式から分子間力、回転トルク、並進-回転相互作用項が決定できる。

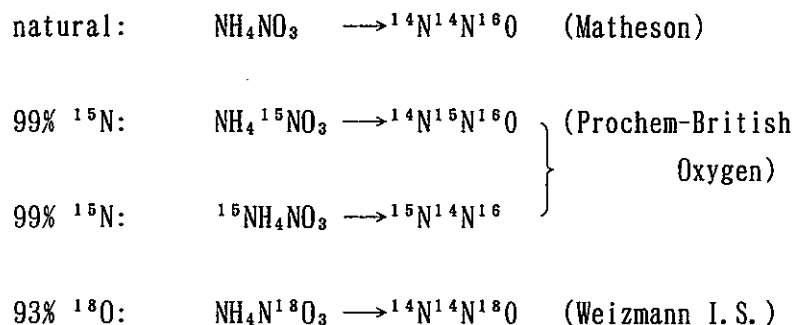
3. N₂ O同位体異性体の蒸気圧測定

本測定は米国 Rochester大学で実施したものであるが¹¹, その概要を述べる。

3.1 同位体異性体の調製

(1) 調製方法

NH₄NO₃の~210°Cにおける熱分解反応によって、気体NNO 分子を生成させるものである。ここで、注目すべきはアンモニア基の窒素は端に、硝酸根の窒素は中央にとNNO 分子における位置が定まっていることを利用している点である。なお、原料はそれぞれMateson, Prochem-british Oxygen, Weizmann Institute から入手した。



(2) 精製方法

上で生成した試料は、Chromsorb 102(60/80 mesh) による低温ガスクロマトによって精製分離した。カラムの温度はanisole に液体窒素を溶かし込む方法によって(-37.5°C, anisole slush)制御した。最終分離精製量は 500~800 cc NTPであった(蒸気圧の高精度測定には最低限 500 cc NTP が必要)。

(3) 同位体組成比分析

同位体純度93~99% の試料であっても、その試料は厳密には同位体異性体の混合物である。従って、同位体異性体の含有率を求めるために、質量分析を実施した。同位体異性体の組成分析結果に基づき、ラウルの法則を用いて4つの同位体異性体の蒸気圧測定結果を補正した。

測定装置 : Nuclide 6-60-RMS (Manhattan Project でも使用)
検出イオン: N₂O⁺ (44~48), NO⁺ (30~33)

3.2 蒸気圧測定装置及び測定方法

蒸気圧測定装置は Johnston-Giauque の cryostat-calorimeter を改良したものであり (図3.1 参照¹⁴⁾ , 絶対圧力, 差圧及び温度スケールについては下記のような計測センサ, 較正方法で行い, 記載されたような精度を有している。

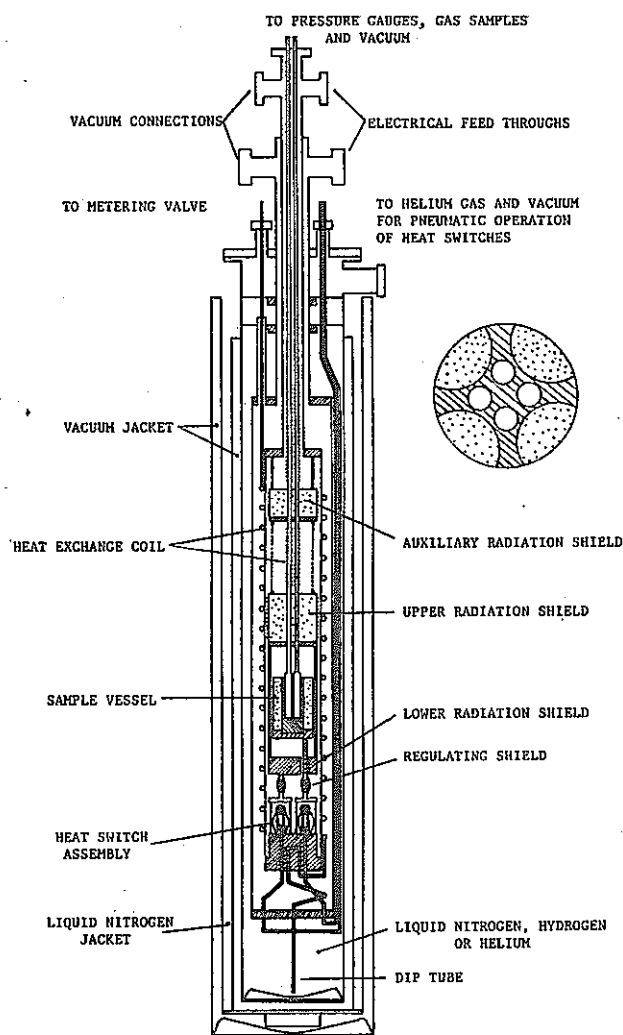


図3.1 蒸気圧測定装置

- | | |
|------------|---|
| (1) 絶対圧力 | <ul style="list-style-type: none"> • natural N₂O sample • quartz Bourdon gauge(Texas Instr.) • calibration by Ruska dead weight piston gauge (NBS method) • $\sigma (P) = \pm 0.005 \text{ mmHg}$ |
| (2) 差 圧 | <ul style="list-style-type: none"> • Model 511 Barocel pressure transducer • $\sigma (\Delta P/P) = 5 \times 10^{-4}$ |
| (3) 温度スケール | <ul style="list-style-type: none"> • 143-184K P-T eq. of N₂O by Blue-Giauque²¹ • 184-189K P-T eq. of N₂O by Hodge²² • >189K Pt resistance thermometer |

3.3 蒸気圧測定結果

蒸気圧測定結果を図3.2 に示した。なお、この測定結果では N_2O を不完全気体として取り扱っており、1次及び2次ビリアル係数による補正を行っている。

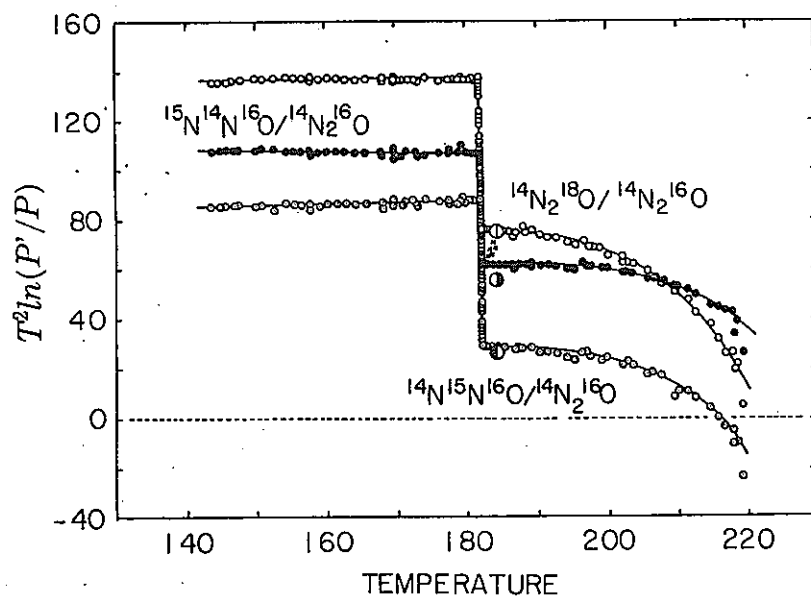


図3.2 N_2O 同位体異性体の蒸気圧比

3.3 測定結果の検討

- (1) $^{14}N^{15}NO$ と $^{15}N^{14}NO$ との間には、 $T^2 \ln(P'/P)$ 換算で20~30の差、蒸気圧としては0.02~4 mmHg(143~219K)の差が観測された。
- (2) 3組の蒸気圧比から⑧式の各項を決定したのが表3.1である。表から明らかなように、質量の同じ異性体 $^{14}N^{15}NO$ と $^{15}N^{14}NO$ の蒸気圧差は、同位体置換に伴う重心変位に起因する回転束縛力の違い(回転-並進相互作用)に依るものである。

表3.1 分子運動各項の同位体蒸気圧比への寄与(T=184 K)

Species	$\ln(P_0/P)$ $\times 10^4$	int. vib.	mean-square-torque			m. s. force
			const.	$z-z_0$	$(z-z_0)^2$	
14-14-16	0	0	0	0	0	0
14-15-16	7.8	2.3	0	0	0	5.5
15-14-16	16.2	2.0	7.6	1.4	0.1	5.5
14-14-18	22.0	4.0	11.0	-3.0	0	10.0

(3) 液体 N_2O 分子に作用する回転トルクを測定位置の関数として求めたのが図3.3である。分子間相互作用中心は中央の窒素原子近くにあり、トルク関数の変化がゆるやかな領域に同位体異性体の重心が集まっているため、同位体置換に伴う回転トルクの差はそれほど顕著ではない。従って、 N_2O 分子で回転トルクの同位体効果を直接測定するのは困難である。

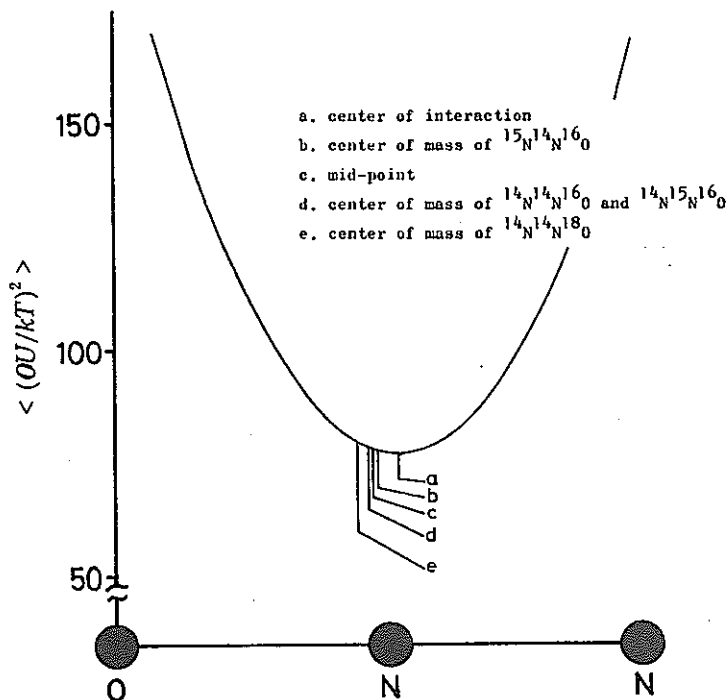


図3.3 N_2O 分子に作用する回転トルク(T=184 K)

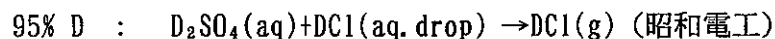
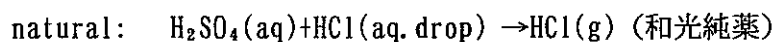
4. HCl同位体異性体(凝縮分子)の振動回転スペクトル測定

塩化水素分子の重心は塩素原子側に偏っており、電荷分布中心からかなり離れていると考えられる。もしそうであれば、回転トルクの同位体効果を直接測定によって実証できると考えられたので、ここでの対象分子に塩化水素を選定した。

4.1 同位体異性体の調製

(1) 調製方法

硫酸液上に塩酸を滴下することによって発生する塩化水素ガスを捕修した。



(2) 精製方法

trap to trap sublimation及び freeze-thaw cycleによって精製した。

4.2 スペクトル測定装置及び測定方法

(1) 分光器

液体スペクトル測定には Perkin-Elmer I-125, 固体スペクトル測定には Shimadzu IR-27G 赤外分光器を用いた。

(2) 分光セル

(a) 固体用分光セル

セル本体はパイレックスガラス製であり、よく知られた形式のものである¹⁵。液体窒素リザーバーAからコバーシールJ（ガラスと金属の間接合に使用される合金）を経て、真空排気されたセル内の銅製のクーリングブロックKを冷却する。ノズルGからサンプリングガスを冷却されたNaClウィンドウDに吹きつけ、サンプルの固体薄膜を形成させる。銅製冷却ブロックKに巻き付けたヒーターL（コンスタンタン細線）、熱電対F（銅-コンスタンタン）及びクライオスタットコントローラ（ダンエレクトリック社製, Model-CCR-302）によって温度制御を行った。温度制御を±2 K程度に保持するには、液体窒素リザーバー中の液体窒素量をできる限り平衡に保つ必要がある。固体薄膜は昇華性があるため、150 K以上の温度領域では、十数回の繰り返し測定における最初と最後の強度にかなり大きな差がでてくる。130 Kにおける測定の場合は最初と最後の強度差が1%であり、1スキャンに対する影響は0.1%以下であった。

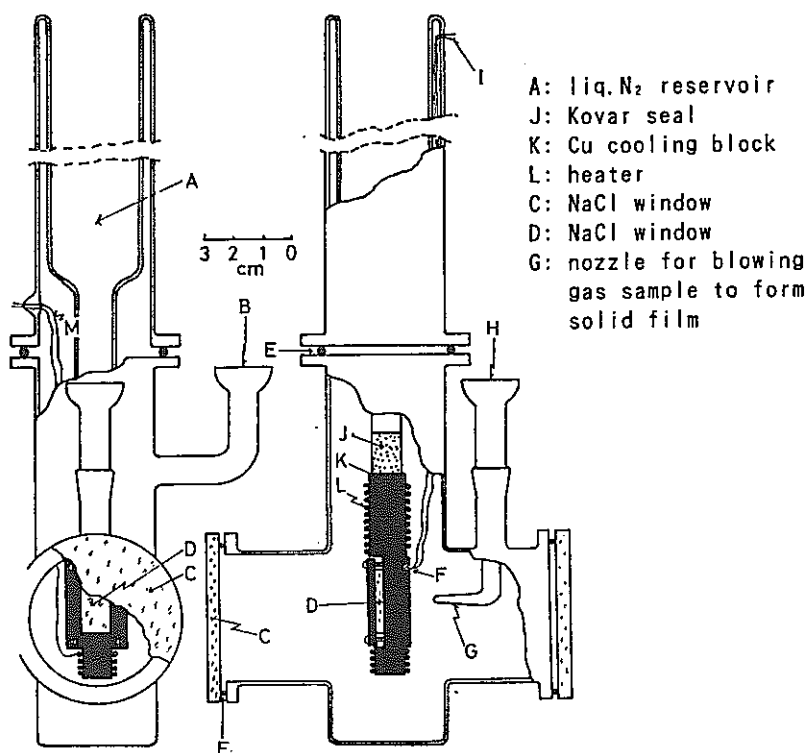


図4.1 固体サンプル用分光セル

(b) 液体サンプル用分光セル

ここで用いたセル (図4.2)は真鍮製であり、West¹⁶の液体セルを改良したものである。液体窒素で冷却したサンプリングボトルに必要な量のガスサンプルを導入し固化させた後、バルブE₂を閉じ、セルと結合する。セル内を真空排気した後、セルを倒立させて液体サンプルを光路部に導いた。セルは塩化水素の臨界圧力84気圧に耐えるように設計されている。また、冷却時の気密性を保持するため、スライディングピースBの材料として温度に対する韌性変化が少ない磷青銅を選定した。液体セルの冷却方法及び温度コントロール法については図4.3に示した。乾燥した冷たい窒素ガス(赤外不活性)の流量を注意深く制御することによってかなり広い範囲で±2 Kの温度制御が可能であった。

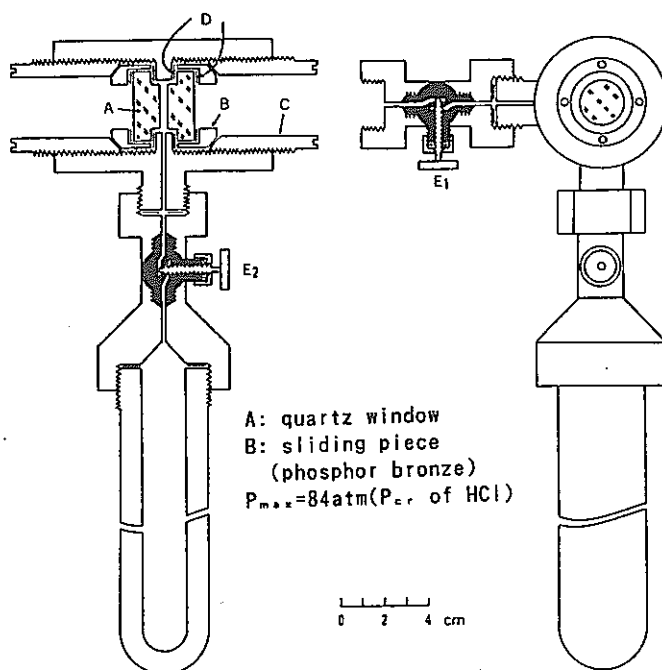


図4.2 液体サンプル用分光セル

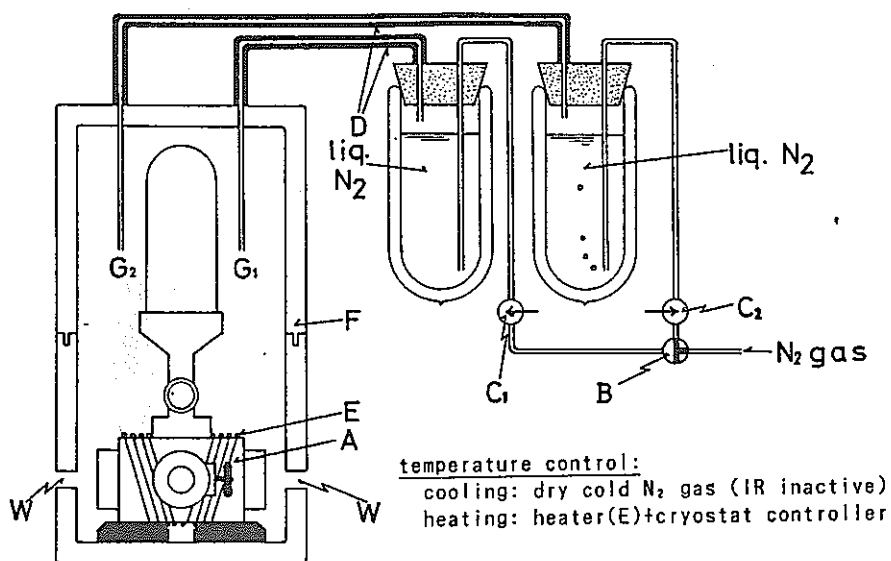


図4.3 液体セルの冷却方法

4.3 振動回転スペクトル測定結果

(1) 固体スペクトル

80 Kで測定されたスペクトルは図示してはいるが、これまでの測定例¹⁷⁻¹⁸と同じく、気相の2原子分子の振動回転スペクトル（ゼロギャップをもったダブルット）を示した。これは α 相では塩化水素分子はほぼ自由回転していることを示している。130 Kにおける測定結果を図4.4に示した。HClのスペクトルはピーク位置及びブロードなシングルバンドを示している点で、Hettner¹⁹の測定結果とよく一致している。しかし、Hettnerの測定結果は、モーメント解析で重要な裾野部分の測定がなされていないので、本研究の目的には適っていない。 β 相DCIの振動回転スペクトルは本研究で初めて測定されたものである。

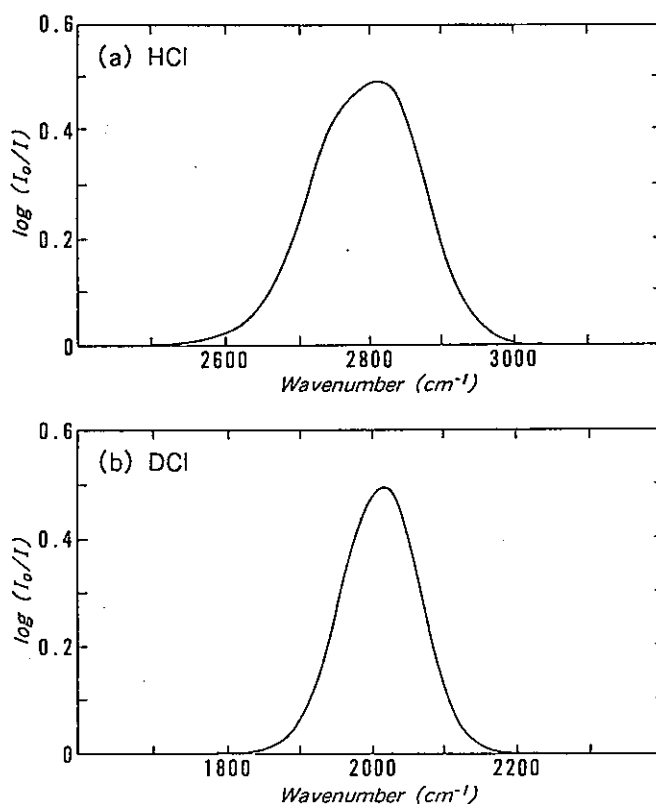


図4.4 HClとDCIの固体スペクトル(T=130 K)

(2) 液体スペクトル

図4.5に温度と圧力を変えて測定した気体及び液体の第1倍音スペクトルを示した。HClのスペクトルはWest¹⁶の測定結果とよく一致している。かなり高い圧力条件においてもHClはzero gapで分割されたPブランチとQブランチに対応した2つのピークが観測された。室温における液体スペクトルはなお気体2原子分子のダブルット構造を微かに残しているが、180 Kでは単一ピークのかかなり強いバンド構造を示した。また、バンドセンターは気体から液体になるにつれ大きくシフトしてい

る。一方、液体DCI は室温においても、単一ピークのスペクトルとなっている。これは、回転定数がHCl に比べて小さく(1/1.4) 回転遷移間隔が小さいためであろう。バンドセンター及びバンド幅の測定結果を表4.1 に示した。液体DCI のスペク測定は本研究が最初である。

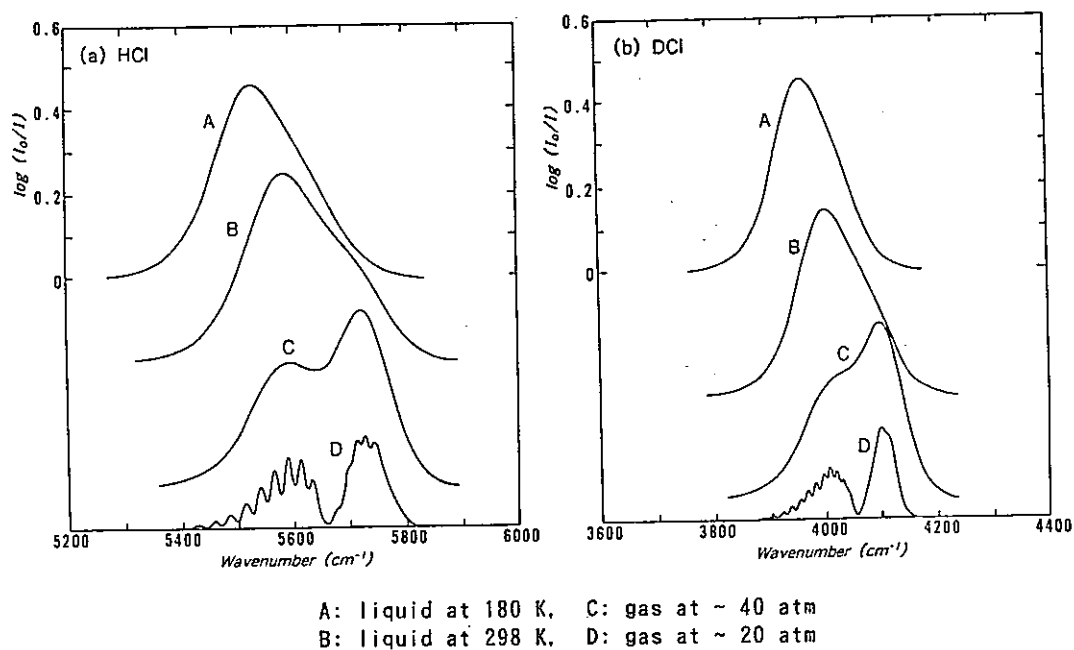


図4.5 HClとDCI の液体スペクトル (first overtone)

表4.1 塩化水素同位体異性体のスペクトル測定結果

Substance	T (K)	P (atm)	band	ν_c (cm^{-1})	halfwidth (cm^{-1})	ν_g (cm^{-1})
HCl(gas)	298	~20	2←0	5651	-	5668.05
HCl(gas)	298	~40	2←0	5660	243	-
HCl(liquid)	298	-	2←0	5604	215	-
HCl(liquid)	180	-	2←0	5542	193	-
HCl(β -solid)	130	-	1←0	2798	185	2885.82
DCI(gas)	298	~20	2←0	4053	-	4063.27
DCI(gas)	298	~40	2←0	4058	171	-
DCI(liquid)	298	-	2←0	4020	154	-
DCI(liquid)	180	-	2←0	3973	137	-
DCI(β -solid)	130	-	1←0	2003	130	2068.76

4.4 測定結果の検討

(1) 回転運動の同位体効果

スペクトルのモーメント解析²⁰によって凝縮分子に作用する回転トルクを決定した結果を表4.1に示した。HClとDCIに作用する回転トルクは約10%の違いがあり、重心変位による回転-並進相互作用が分光学的にも確認できた。

表4.1 HClとDCI凝縮分子に作用する回転トルク

Species	T (K)	M(4) 10 ⁷ cm ⁻⁴	$\langle (OU)^2 \rangle$ 10 ⁵ cm ⁻² rad ⁻²	$\langle (OU/kT)^2 \rangle$ rad ⁻²	$\delta(OU)^2$ %
HCl(1)	298	21.8	2.56	5.96	—
DCI(1)	298	6.50	2.44	5.69	4.7
HCl(1)	180	17.7	4.09	26.1	—
DCI(1)	180	4.57	3.73	23.8	8.8
HCl(s)	130	14.2	3.09	37.9	—
DCI(s)	130	3.48	2.80	34.3	9.5

$$M(n) = \int (1/\nu)(\nu - \nu_c)^n \log(I_0/I) d\nu / \int (1/\nu) \log(I_0/I) d\nu$$

$$M(4) = 32B_0^2(kT/hc)^2(1 + 6\Delta) + 48B_0(kT/hc)^3\Delta^2(3 + 4\Delta) + 4B_0^2(1 + 4\Delta) \langle (OU)^2 \rangle$$

$$\Delta = (B_v - B_0)/B_0$$

(2) HCl凝縮分子の並進運動を束縛する分子間力

- (a) 前節の測定結果から、⑩式右辺の第1項（分子振動項）と第2項（回転トルク項）が与えられるので、蒸気圧データがあれば、平均自乗力 $\langle (\nabla U/kT)^2 \rangle$ を決定できる（固相の蒸気圧が測定されている温度155 Kの $\langle (OU)^2 \rangle$ については、 O^2U が温度依存性をもたないと仮定して130 Kの実測値から外挿することができる）。
- (b) 決定された平均自乗力は、液相における並進運動の自由度が固相よりも大きいことを示している。

$$\langle (\nabla U/kT)^2 \rangle = 1.1 \times 10^2 A^{-2} \quad \text{at } 180 \text{ K (liquid)}$$

$$\langle (\nabla U/kT)^2 \rangle = 1.4 \times 10^2 A^{-2} \quad \text{at } 155 \text{ K (solid)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{蒸気圧データ:} \\ \text{P(HCl) by Giauque \& Wiebe}^{23} \\ \text{P(DCl) by Lewis, McDonald \& Shultz}^{24} \end{array} \right.$$

(c) HCl, DCl の回転トルク (実測値) 及び上で得た平均自乗力から, ⑫⑬式のトルク関数を決定できる。

$$\langle (OU/kT)^2 \rangle = 26 - 70(z - z_0) + 88(z - z_0)^2 \quad \text{for liquid HCl at 180 K}$$

$$\langle (OU/kT)^2 \rangle = 32 - 90(z - z_0) + 110(z - z_0)^2 \quad \text{for } \beta\text{-solid HCl at 155 K}$$

z_0 : normal HClの重心 (O原子からの距離)

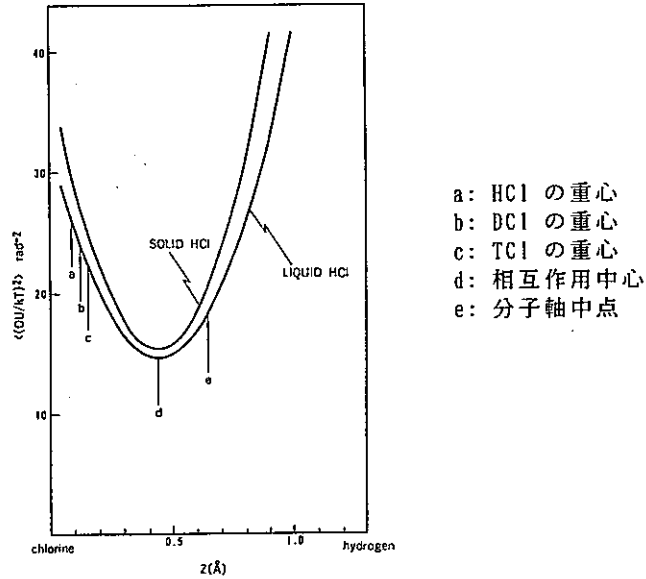


図6.1 塩化水素分子に作用する回転トルク

(3) $P(\text{H}^{35}\text{Cl})/P(\text{H}^{37}\text{Cl})$ の予察

(a) 本研究で決定されたトルク関数を用いれば, ⑩式から他の同位体分子の蒸気圧を推定できる。

(2) $P(\text{H}^{35}\text{Cl})/P(\text{H}^{37}\text{Cl})$ の推定結果は, 表7.1 に示すように実験値 (Nikolaev et al. ²⁵) と良く一致する。

表3.1 分子運動各項の同位体蒸気圧比への寄与 (T=180 K)

Species	$10^2 \ln(P_0/P)$		int. vib.	mean-square-torque			m. s. force
	obs.	cal.		const.	$z - z_0$	$(z - z_0)^2$	
H^{35}Cl	0	0	0	0	0	0	0
D^{35}Cl	2.5	2.5	-7.1	8.7	0.8	-0	0.1
T^{35}Cl	-	2.6	-10.2	11.6	1.1	-0.1	0.2
H^{37}Cl	.05-.07	0.07	-.02	.03	-.09	-0	.15

5. 並進振幅と回転振幅に関する考察

5.1 並進振幅

(1) 並進振幅 (Å) は平均自乗力と次の関係がある。

$$\langle l^2 \rangle^{1/2} = 1 / \langle (\nabla U / kT)^2 \rangle^{1/2} \quad \text{--- (18)'}$$

(2) 本研究で得た N_2O と HCl の並進運動に伴う平均振幅を単原子分子 (Ne, Ar) のそれと比較したのが図8.1 及び図8.2 である。単原子分子の値は蒸気圧データ⁹⁻¹⁰から⑧式を用いて求めた。

(3) 図から明らかなように、同じ換算温度で比較すれば、並進振幅は分子の種類に依らず同じであるとの結論が導かれる。

$$\{ \langle l^2 \rangle / T^* \}^{1/2} = const. \quad \text{--- (18)}$$

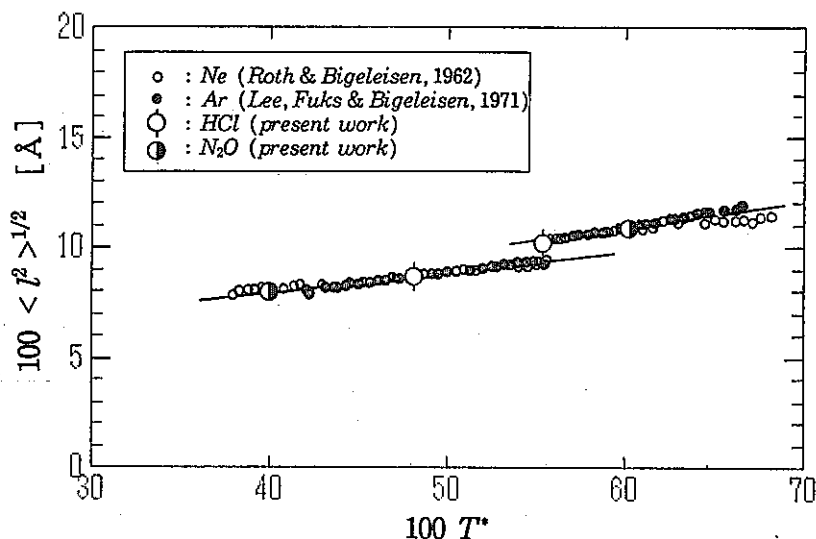


図8.1 単原子分子と直線多原子分子の並進振幅

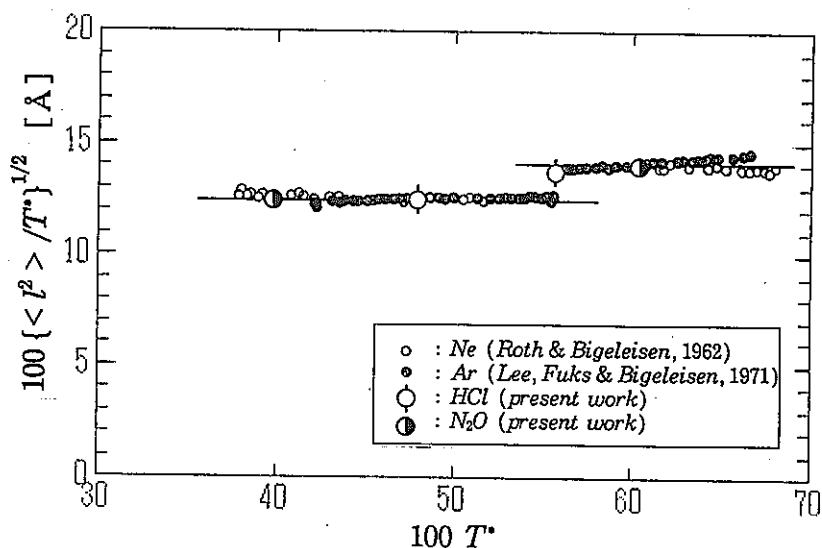


図8.2 単原子分子と直線多原子分子の並進振幅

5.2 回転振幅

(1) 回転トルクと平均回転角度(deg) とは次の関係がある。

$$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = 180/\pi / \{ \langle (OU/KT)^2 \rangle \}^{1/2} \quad \text{---(19)}$$

(2) 本研究で得た N_2O と HCl 及びその他の直線分子について回転角度, 回転振幅を比較したのが図8.3 及び図8.4 である。

(3) 図から明らかなように, 大きな分子になるほど平均回転角度は小さくなる(回転し難くなる)が, 同じ換算温度で比較すれば, 回転振幅は分子の種類に依らず同じであるとの結論が導かれる(σ は分子軸長Å)。

$$\sigma \{ \langle \theta^2 \rangle / T^* \}^{1/2} = \text{const.} \quad \text{---(19)}$$

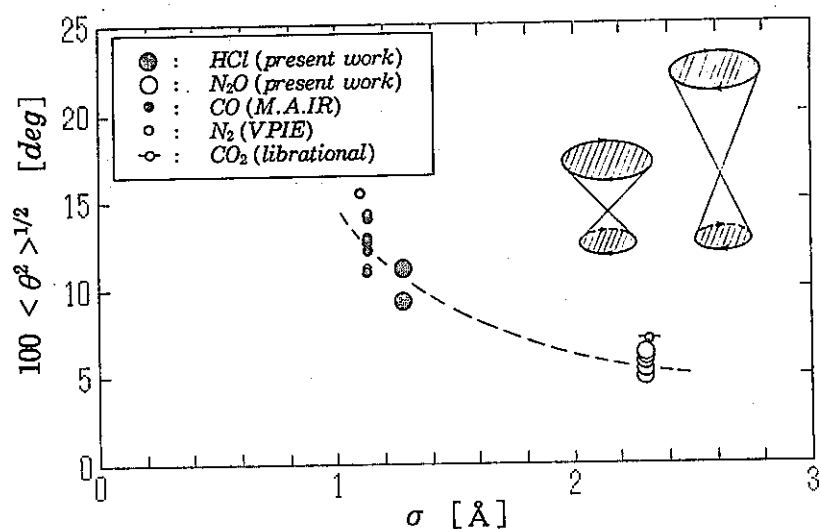


図8.3 直線分子の凝縮相における平均回転角度

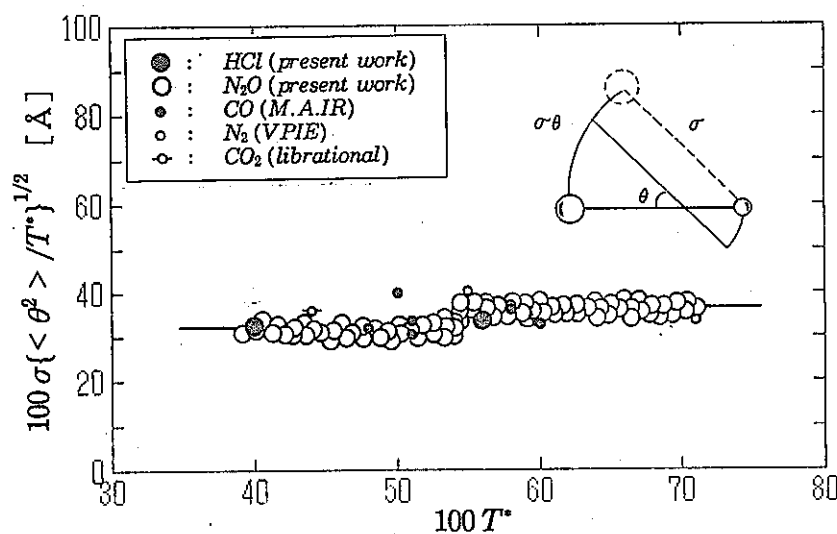


図8.3 直線分子の凝縮相における平均回転振幅

6. 対応状態則に基づく同位体分離係数の推定

凝縮分子の並進及び回転運動に伴う平均振幅が対応状態則に従うという本研究の結果を用いて、他の同位体分子の蒸気圧比（蒸留における同位体分離係数）を推定することができる。実験値との比較が可能な O_2 及び Cl_2 分子について推定した結果を示す。

6.1 対応状態則に基づく分子間力の推定

本研究で得た次の関係

$$\{\langle l^2 \rangle / T^*\}^{1/2} = \begin{cases} 0.12 \text{ \AA} & \text{for solid} \\ 0.14 \text{ \AA} & \text{for liquid} \end{cases} \quad \text{---(18)''}$$

$$\sigma\{\langle \theta^2 \rangle / T^*\}^{1/2} = \begin{cases} 0.33 \text{ \AA} & \text{for solid} \\ 0.35 \text{ \AA} & \text{for liquid} \end{cases} \quad \text{---(19)''}$$

及び O_2 及び Cl_2 分子はhomonuclear diatomic moleculeであり、

$$z_i = z_0 \quad \text{---(20)}$$

と考えてよいから、平均自乗力、平均回転トルク及び並進-回転相互作用項を求めることができる（表9.1 参照）。

表9.1 O_2 及び Cl_2 凝縮分子の分子間相互作用（推定値）

Species	T [K]	$T^* [-]$	$\langle (\nabla U/kT)^2 \rangle [\text{\AA}^{-2}]$	$\langle (OU/kT)^2 \rangle [\text{rad}^{-2}]$	$g_1 (\text{rad \AA})^{-1}$
O_2	66	.43	170	28	-4.7
	70	.45	160	26	-4.5
	74	.48	150	25	-4.3
	78	.50	140	24	-4.0
	82	.53	130	22	-3.8
	86	.56	130	21	-3.7
	90	.58	120	20	-3.5
Cl_2	239	.57	130	56	-2.8

6.2 同位体分離係数の予察

O_2 及び Cl_2 分子について推定した分子間力を用いて⑩式から同位体蒸気圧比を推定した結果が表9.2及び表9.3である。推定値と実験値は±10%の範囲で一致している。

表9.2 $^{16}O_2/^{16}O^{18}O$ の蒸気圧比

T [K]	$10^3 \ln(P_0/P)$		int. vib.	mean-square-torque			m. s. force
	obs. ²⁶	cal.		const.	$z-z_0$	$(z-z_0)^2$	
66	11.5	11.3	-0.2	4.1	-0.9	-0.5	8.8
70	10.0	10.0	-0.2	3.6	-0.8	-0.4	7.8
74	8.8	8.9	-0.2	3.2	-0.7	-0.4	7.0
78	7.7	8.1	-0.2	2.9	-0.6	-0.3	6.3
82	6.8	7.3	-0.1	2.6	-0.6	-0.3	5.7
86	6.0	6.6	-0.1	2.4	-0.5	-0.3	5.1
90	5.4	6.0	-0.1	2.2	-0.5	-0.3	4.7

表9.3 $^{35}Cl_2/^{35}Cl^{37}Cl$ の蒸気圧比

T [K]	$10^4 \ln(P_0/P)$		int. vib.	mean-square-torque			m. s. force
	obs. ²⁷	cal.		const.	$z-z_0$	$(z-z_0)^2$	
239	2~4	3.4	-0.5	2.0	-0.2	0.0	2.1

以上

参考文献

1. J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 34, 1485(1961)
2. E. Roth & J. Bigeleisen, *ibid.*, 35, 68(1961)
3. M. J. Dtern, W. A. Van Hook & M. Wolfsberg, *ibid.*, 39, 3179(1963)
4. J. Bigeleisen et al., *J. Chim. Phys.*, 60, 60(1963)
5. J. Bigeleisen, *ibid.*, 60, 65(1963)
6. G. G. Mayer & J. Mayer, "Statistical Mechanics", McGraw-Hill(1945)
7. K. F. Herzfeld & E. Teller, *Phys. Rev.*, 54, 912(1938)
8. E. Wigner, *ibid.*, 40, 749(1932)
9. E. Roth & J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 32, 612(1960)
10. M. W. Lee, S. Fuks & J. Bigeleisen, *ibid.*, 53, 4066(1970)
11. Y. Yato, M. W. Lee & J. Bigeleisen, *ibid.*, 63, 1555(1975)
12. J. Bigeleisen, S. Fuks, S. V. Ribnikar & Y. Yato, *ibid.*, 66, 1689(1977)
13. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius & P. C. Cross, "Molecular Vibration, The Theory of Infrared and Raman Spectra", McGraw-Hill(1955)
14. J. Bigeleisen, F. P. Brooks, T. Ishida, S. V. Ribnikar, *Rev. Sci. Instrum.*, 39, 353(1968)
15. H. Yamada, *Jasco Report*, 2, 1(1965)
16. W. West, *J. Chem. Phys.*, 7, 795(1939)
17. H. B. Friedrich & W. B. Person, *ibid.*, 39, 811(1963)
18. M. Ito, M. Suzuki & T. Yamada, *ibid.*, 50, 2949(1969)
19. G. Hettner, *Z. Phys.*, 89, 234(1934)
20. G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 44, 576(1966); *idem.*, 39, 2788(1963); *idem.*, 40, 1973(1964); *idem.*, 41, 1819(1964)
21. R. W. Blue & W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 991(1935)
22. H. J. Hoge, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 34, 281(1945)
23. W. F. Giauque & R. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 101(1928)
24. G. N. Lewis, R. T. McDonald & P. W. Scutz, *ibid.*, 56, 494(1934)
25. I. G. Gvertsitel, T. A. Gaguya & Yu. V. Nikolaev, *Sov. J. At. Energy*, 4, 390(1958)
26. W. Groth, H. Ihle & A. Murrenhof, *Angew. Chem.*, 68, 644(1956)
27. I. G. Gvertsitel, T. A. Gaguya & Yu. V. Nikolaev, *Sov. J. At. Energy*, 4, 294(1958)