

○稲田栞里¹、橘省吾¹(¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻)

蒸発における速度論的同位体効果は、気相-凝縮相間の同位体分別をもたらす、蒸発過程に関する情報を与える。例えば、高温を経験した隕石構成物質が示す、重い同位体の濃集は、蒸発による化学組成変化や熱史を知る手がかりとなり[1]、原始太陽系の物質進化や物理環境の理解につながる。同位体効果の大きさ(速度論的同位体分別係数 α)は、気体分子運動論に基づいて、蒸発分子の質量の逆比の平方根 $(m'/m)^{1/2}$ で予測される。しかし、実験的に調べられた分別の程度は理論よりも小さく、物質による違いや温度依存性も報告されている[2,3]。本研究では、速度論的同位体分別係数 α を新たに定式化し、実験との比較により同位体効果のメカニズムを理解することを目的とする。

α の理論式は、古典的遷移状態理論(CTST)に基づく蒸発速度定数の比から得られ[4,5]、遷移状態における反応座標についての分配関数の比で表されることが明らかになった。この値は、高温極限において、遷移状態の振動モードのうち蒸発に寄与する反応座標方向のモードの振動数の比にあたり、その他の振動モードによって同位体効果が希釈されることで、 $(m'/m)^{1/2}$ よりも1に近くなる場合があることがわかった。また、温度の低下とともに同位体効果は小さくなり、反応座標方向の振動エネルギーが $k_B T$ (k_B : ボルツマン定数, T : 温度) 程度になる条件で、 $\alpha \sim 1$ となることが示された。さらに、遷移状態を一次元連成調和振動子としてモデル化し、蒸発にともなって解離する結合の弾性定数の関数として振動数を評価することにより、結合解離に活性化障壁がある(弾性定数 <0) 場合に、高温極限の α が $(m'/m)^{1/2}$ よりも1に近くなることが示唆された。

α を実験的に調べた先行研究では、金属鉄の蒸発による分別が $(m'/m)^{1/2}$ に従う一方[6]、フォルステライトやケイ酸塩メルトの蒸発にともなう Mg, Si の分別は、それよりも小さいことが示されている[1-3,7]。このことは、金属結合の解離に活性化障壁がないのに対し、Mg-Oなどのイオン結合の解離には、ポテンシャルの擬交差に由来する活性化障壁が存在することを反映していると考えられる。先行研究で報告されている α の温度依存性も、定性的には本研究の理論と整合的だが、定量的な比較のためには、より広い温度範囲で α を調べる必要がある。本発表では、フォルステライトの Mg 同位体分別の α を、先行研究よりも低温で調べた実験の予察的結果についても議論する。

[1] Mendybaev et al. (2021) *GCA* **292**, 557. [2] Knight et al. (2009) *GCA* **73**, 6390. [3] Yamada et al. (2006) *Planet. Space Sci.* **54**, 1096. [4] Eyring (1935) *Chem. Rev.* **17**, 65. [5] Inada et al. *J. Chem. Phys.*, under review. [6] Tachibana et al. (2007) *MaPS Suppl.* A5328. [7] Davis et al. (1990) *Nature* **347**, 655.

Kinetic Isotope Effects in Evaporation

*S. Inada¹, S. Tachibana¹ (¹Dept. Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo)