

CH₃I の光分解により生成する I₂ プロファイルの速度論的解析

(東京学芸大学¹, 広島市立大学院・情報²) ○松田 晶平¹, 中野 幸夫¹, 石渡 孝²

Kinetic analysis of the formation of I₂ profile in the photolysis of CH₃I

(Tokyo Gakugei Univ.¹, Hiroshima City Univ.²) ○Shohei Matsuda¹, Yukio Nakano¹, Takashi Ishiwata²

【序論】

CH₃I は海中に生息する多くの藻類が放出し、その後海面から大気へ放出されるため、海洋から大気中へのヨウ素キャリアーとなる。大気中において CH₃I は太陽光により光分解され、ヨウ素原子の基底状態である I(²P_{3/2}) を生成し、さらに大気中で酸化されることで、ヨウ素エアロゾルの生成過程に向かうことが近年報告されている[1]。注目されているヨウ素に関する大気化学において、I(²P_{3/2}) の再結合は I₂ を生成し、ヨウ素原子を一時的に大気に貯蔵する働きを持つが、この反応はこれまで考慮されてこなかった。ヨウ素エアロゾル生成に対する正確な影響を知るために、I(²P_{3/2}) の再結合の反応速度定数の正確な決定が必要である。一方、これまで化学反応の動力学的理解を目的に気相の再結合は研究されており、I(²P_{3/2}) の再結合の反応速度定数についても報告されている。しかし、従来の研究では I₂ の光分解により I(²P_{3/2}) を生成し、その後の I(²P_{3/2}) の再結合から生成される I₂ を検出するものであった[2]。そこで、本研究では I(²P_{3/2}) の生成源として CH₃I を用いた。また、CH₃I の光分解に引き続く反応により生成される I₂ の検出に、初めて高感度な測定法である時間分解型キャビティーリングダウン分光法を用いた。そして、I(²P_{3/2}) の再結合の反応速度定数を決定したので報告する。

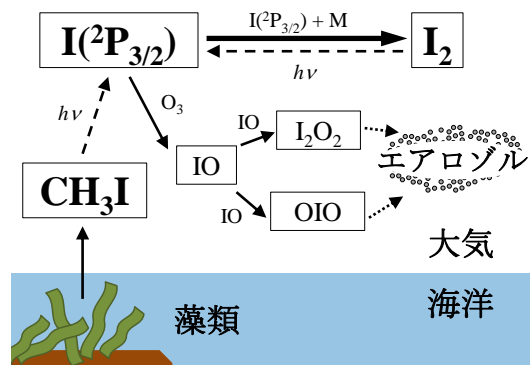


図1 海洋から放出される CH₃I とその後の大気中での反応例

【実験】

本研究に用いた時間分解型キャビティーリングダウン分光法の実験装置を図2に示した。図2に示した反応領域に O₂ で希釈した CH₃I を流入し、Nd³⁺:YAG レーザーの第4高調波である 266 nm のパルスレーザー光を照射して CH₃I を光分解し、主に以下の反応(1)-(3)を引き起こすことで I₂ を生成した。

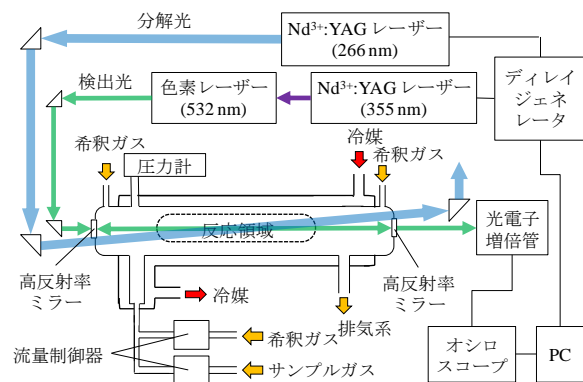
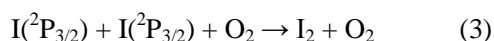
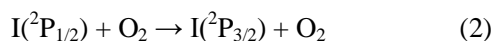
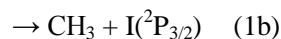
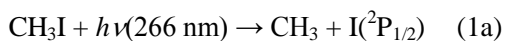


図2 時間分解型キャビティーリングダウン分光法の実験装置

ヨウ素原子の励起状態である $I(^2P_{1/2})$ の緩和過程 (2) は十分に速く、 I_2 の生成に影響しない測定条件とした。生成した I_2 の検出には Nd^{3+} :YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。反応開始から遅延時間をおき、532.1980 nm のパルスレーザー光を照射することで、 I_2 の $B^3\Pi(0_u^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(32-0)R_{55}$ 遷移での吸収を検出した。分解光の照射から検出光の照射までの遅延時間を変えて測定し、生成する I_2 濃度の時間変化を得た。また、実験条件において I_2 が生成することは、反応開始から遅延時間をおいた後の吸収スペクトルの測定により確認した。

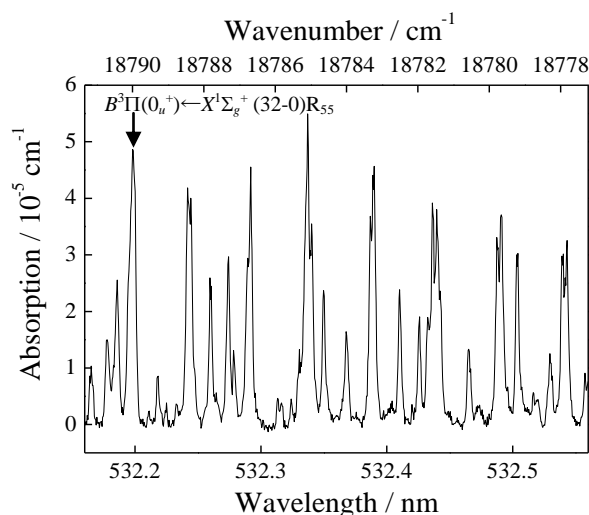


図3 I_2 の吸収スペクトル

【結果と考察】

図3に測定した I_2 の吸収スペクトルを示した。続いて、図4には測定結果の一例として O_2 希釈、全圧 50 Torr, 温度 298 K における I_2 濃度の時間変化を示した。反応領域において I_2 生成に影響を与える反応を考慮した化学反応シミュレーションを用い、実験で得られた I_2 濃度の時間変化を再現するようにパラメーターを最適化した。最適化の際には、 $I(^2P_{3/2})$ の再結合の反応速度定数 k_3 と初期濃度 $[I(^2P_{3/2})]_0$ をパラメーターとして扱った。図4の実線は各測定結果に対してパラメーターを最適化した結果である。また、最適化された初期濃度 $[I(^2P_{3/2})]_0$ に対する最適化された反応速度定数 k_3 のプロットを図5に示した。図5から反応速度定数 k_3 は初期濃度 $[I(^2P_{3/2})]_0$ に依存しないことが確認された。このような解析により、 O_2 希釈、全圧 50 Torr, 温度 298 K においては、 $I(^2P_{3/2})$ の再結合の反応速度定数を $k_3 = (7.6 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。講演の際には他の圧力下での実験及び解析についても報告する予定である。

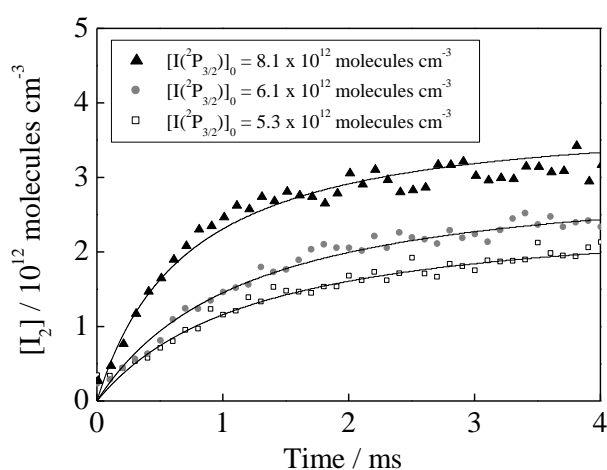


図4 O_2 希釈, 50 Torr, 298 K において測定した I_2 濃度の時間変化

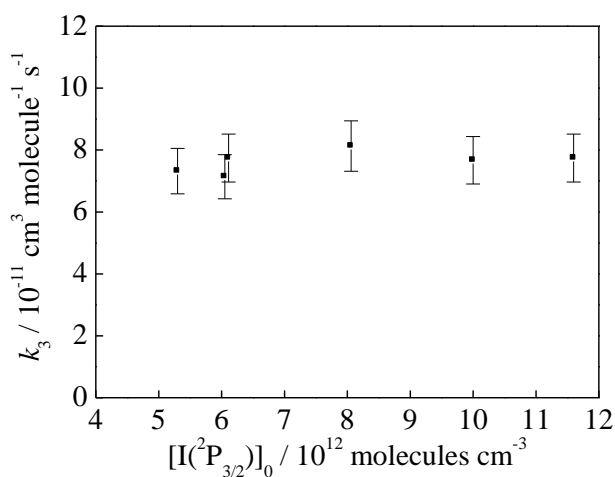


図5 O_2 希釈, 50 Torr, 298 K における各測定結果における最適化された $[I(^2P_{3/2})]_0$ に対する最適化された k_3 のプロット

【参考文献】

- [1] L. J. Carpenter, Chem. Rev. 2003, 103, 4953.
 [2] M. E. Jenkin et al., J. Phys. Chem. 1990, 94, 2927.