

ハロゲン化炭化水素の193 nmで生成する Cl($^2P_{3/2}$)およびCl*($^2P_{1/2}$)の絶対量子収率

(名大院理・名大STE研) 竹谷文一, 高橋けんし, 松見豊

はじめに 成層圏におけるクロロフルオロカーボン類(CFCs)の光分解から生成する塩素原子によりオゾン層破壊が進行していることは良く知られている。成層圏での光分解において, CFC₃(CFC-11), CF₂Cl₂(CFC-12)などの塩素原子を2つ以上有している分子は, 光分解波長とのエネルギー関係から塩素原子を2つ生成する過程も可能である。しかし, CFC₃(CFC-11), CF₂Cl₂(CFC-12)などの光分解で生成される塩素原子の量子収率を直接観測した報告はない。本研究では, フロン類および含塩素炭化水素の光分解により生成する塩素原子の量子収率の決定を行うことを目的とした。

実験 対象化合物とバッファー(Ar)の混合気体(全圧0.5 Torr)を反応セルに流し, エキシマレーザ(193 nm)照射により光分解反応を起こした。生成する塩素原子はスピン-軌道基底のCl($^2P_{3/2}$)と励起のCl*($^2P_{1/2}$)が存在するため, この2つの塩素原子を検出する必要がある。Cl($^2P_{3/2}$), Cl*($^2P_{1/2}$)を真空紫外レーザー誘起蛍光(VUV-LIF)法により直接検出した。各化合物の193nmにおける吸光断面積¹⁾, HCl/193nm光解離系で生成する塩素原子(Cl, Cl*)²⁾の蛍光強度を用いて, 対象化合物の光分解で生成した塩素原子(Cl, Cl*)の量子収率の決定を行った。

結果および考察 図に(a):CFC₃, (b):HClの193 nm光分解後に観測したCl, Cl*の蛍光励起スペクトルを示す。解離と検出光の遅延時間を100 nsに設定した。これにより, 生成したCl, Cl*の副反応による消失の影響は無視できる。CFC₃での光分解で生成するCl($^2P_{3/2}$)原子の蛍光励起スペクトルは, 並進エネルギー放出によって, 検出レーザーの線幅(0.35 cm⁻¹)よりも広がって

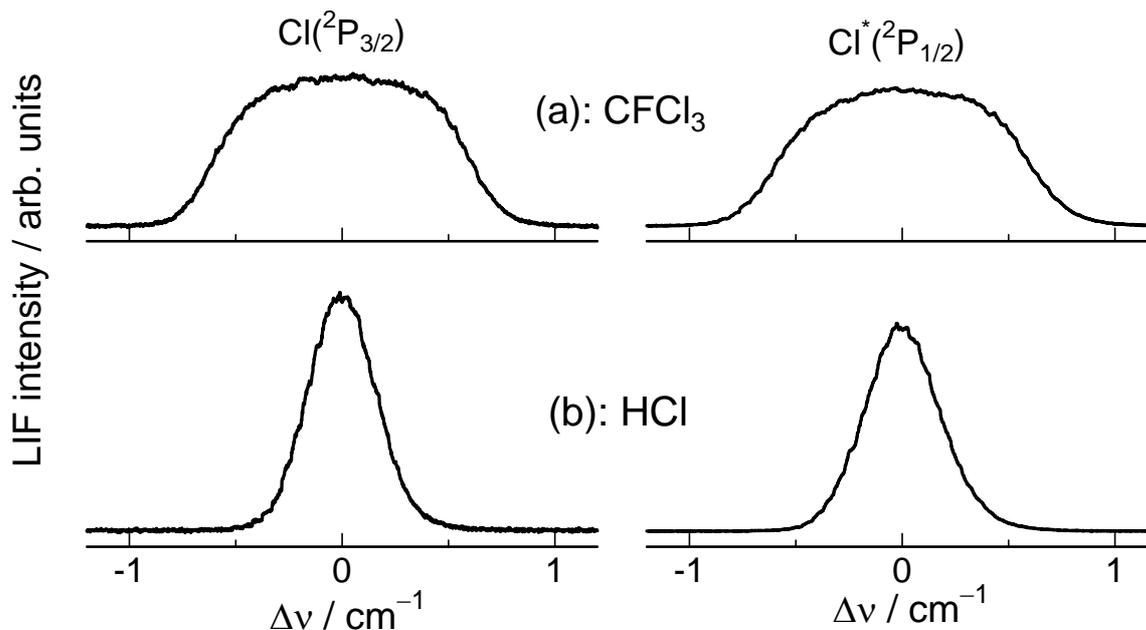


図 193nm光分解で生成したCl, Cl*の蛍光励起スペクトル

(a): CFC₃/193nmで生成したCl, Cl*, (b): HCl/193nmで生成したCl, Cl*

Cl: 134.724 nm (4s $^2P_{3/2}$ →3p $^2P_{3/2}$), Cl*: 135.166 nm (4s $^2P_{1/2}$ →3p $^2P_{1/2}$)

いる。CFCl₃/193 nm光分解でのCl, Cl*の生成量子収率Φ(Cl), Φ(Cl*)は, 観測したCFCl₃, HClの励起スペクトル強度S, 化合物濃度C, 吸光断面積σ, HCl/193 nm系で生成するCl, Cl*の生成量子収率Φ_{HCl}(Cl) = 0.59, Φ_{HCl}(Cl*) = 0.41²⁾を用いて導かれる以下の式により決定した。

$$\Phi_{\text{CFC}}(\text{Cl}) = \frac{S(\text{CFC})}{S(\text{HCl})} \frac{\sigma_{193}(\text{HCl})}{\sigma_{193}(\text{CFC})} \frac{C(\text{HCl})}{C(\text{CFC})} \Phi_{\text{HCl}}(\text{Cl})$$

表に, 本研究で決定した各化合物の光分解で生成する塩素原子の量子収率を示す。本研究により, ハロカーボン類の193 nm光解離におけるCl(²P_j)のj-分岐比が明らかとなった。CFCl₃, CF₂Cl₂の光分解から生成される塩素原子の量子収率は1であることが見出された。さらにこの結果は, 過去に間接的な方法により, CFCl₃, CF₂Cl₂の光分解において, 量子収率が1以上生成していると報告³⁾した結果が誤りであることを示している。一方, CCl₄では, 量子収率は1を超える結果となった。CCl₄の光分解では, CCl₂生成が過去に報告されている⁴⁾ため, CCl₄ → CCl₂ + 2Clが起こっている可能性がある。CCl₄の光分解過程で2個の塩素原子を生成している過程が存在していることが明らかになった。臭素を含む化合物では, Cl(²P_j)の量子収率は1を大きく下回った。これは, 193 nmにおける光励起では, nσ*(C-Br)遷移が主要で, Br原子の生成が起きているためであると考えられる。

これらの量子収率の測定をもとに, 講演では光分解で生成するラジカルの大気酸化過程についても考察する。

表 各化合物の光分解(波長:193 nm)から生成する塩素原子の量子収率^a

化合物	Cl(² P _{3/2})	Cl*(² P _{1/2})	Total(Cl+Cl*)
CFCl ₃	0.67 ± 0.07	0.34 ± 0.04	1.01 ± 0.08
CF ₂ Cl ₂	0.77 ± 0.09	0.26 ± 0.03	1.03 ± 0.09
CCl ₄	0.96 ± 0.12	0.45 ± 0.07	1.40 ± 0.14
CHCl ₃	0.78 ± 0.09	0.25 ± 0.04	1.03 ± 0.10
CH ₂ Cl ₂	0.69 ± 0.07	0.34 ± 0.04	1.03 ± 0.08
CHFCI ₂	0.85 ± 0.07	0.17 ± 0.02	1.02 ± 0.08
CF ₃ -CCl ₃	0.87 ± 0.09	0.11 ± 0.01	0.98 ± 0.09
CHBr ₂ Cl	0.18 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.27 ± 0.02
CHBrCl-CF ₃	0.23 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.28 ± 0.02

^aQuoted errors are 2σ.

【文献】

- 1) P. C. Simon, D. Gillotay, N. Vanlaethem-meuree and J. Wisemberg, *J. Atoms. Chem.*, **7**, 107(1988).
- 2) J. Zhang, M. Dulligan and C. Witting, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1403(1997).
- 3) R. E. Rebbert and P. J. Ausloos, *J. Photochem.*, **4**, 419(1975).
- 4) J. J. Tiee, F. B. Wampler, and W. W. Rice, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2925(1980).