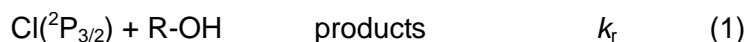


3P081 塩素原子Cl(²P_{3/2})およびCl*(²P_{1/2})とアルコールの反応

(名大院理・名大STE研) 竹谷文一, 高橋けんし, 松見豊

はじめに 対流圏中に存在する大気微量成分の気相反応による消失過程は水酸化(OH)ラジカル, および塩素原子(Cl)などの活性ラジカル種との反応によって始まる。塩素原子には, 2つのスピン-軌道準位(Cl(²P_{3/2})およびCl*(²P_{1/2}))が存在し, そのエネルギー間隔は882 cm⁻¹である。室温では0.7%が励起状態Cl*(²P_{1/2})に分布する。現在まで塩素原子と大気微量成分の反応について様々な報告がなされてきたが, それらは基底状態の塩素原子との反応であり, 励起塩素原子に関する報告はほとんどない。本研究では, 室温におけるCl(²P_{3/2})と簡単なアルコールとの気相反応の速度定数を計測する(1)と同時に, スピン軌道励起状態Cl*(²P_{1/2})がアルコールとの衝突により, 反応により消失する過程(2)と基底状態へ失活する過程(3)を分離し, Cl(²P_{3/2}), Cl*(²P_{1/2})の反応性を比較することを目的とした。(k_r, k_r^{*}, k_q^{*}: 各過程における速度定数)



実験 反応セルにHCl(6 mTorr)と反応物およびバッファー(CF₄もしくはAr)の混合気体を流し, ArFエキシマーレーザー(193 nm)照射によるHClの光分解よりCl(²P_{3/2}), Cl*(²P_{1/2})を生成した。2種類の塩素原子を真空紫外レーザー誘起蛍光(VUV-LIF)法により検出した。解離と検出レーザーの遅延時間を連続的に変化させCl(²P_{3/2}), Cl*(²P_{1/2})の蛍光強度の経時変化を観測した。すべての実験をアルコール過多の擬一次条件下で行い, 蛍光強度の経時変化のアルコール濃度依存を測定した。

結果および考察 図1にバッファーCF₄, エタノール分圧25.6 mTorr(全圧: 3 Torr)の条件下で観測したCl(²P_{3/2}), Cl*(²P_{1/2})の蛍光強度経時変化を示す。Clの反応速度定数を決定するため, バッファーガスにCF₄(k_{Cl*→Cl} = 2.3 × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹)¹⁾を用い, Cl*を効率よくClに失活させた(図1右上)。Cl*の約95%以上が消失した後, Clの蛍光強度が単一指数減衰していることを利用し, Clの減衰速度を求め, その分圧依存性からClと各アルコールとの反応速度定数を決定した(表1. 最左列)。第一級アルコールの炭素数が多くなるにつれてClとの反応性が大きくなる傾向があることが明らかとなった。この傾向は, 分子内のメチル基, 水酸基のHに比べ, より反応性の高いメチレン基(-CH₂-)にあるHの数に依存しているものと考えられる。

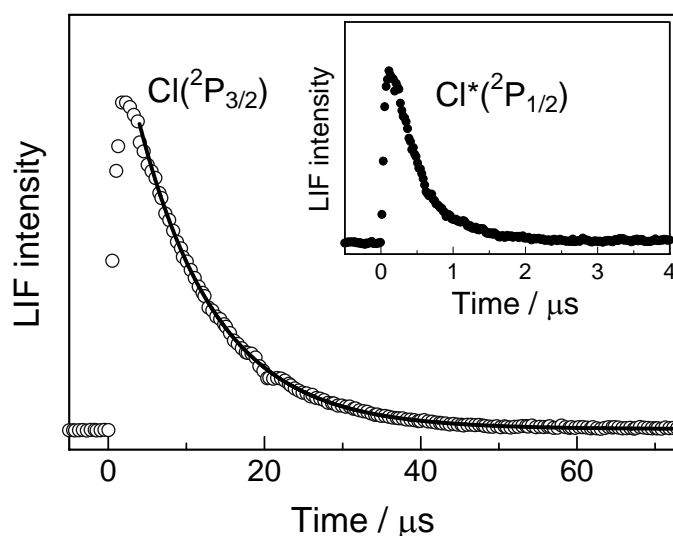


図1. Cl, Cl*の蛍光強度経時変化
 エタノール分圧: 25.6 mTorr, 全圧(CF₄): 3 Torr
 ○: Cl, ●: Cl*, - : フィッティングカーブ

図2にバッファーAr, エタノール分圧5.6 mTorr(全圧: 1.5 Torr)の条件下で観測したCl(²P_{3/2}), Cl*(²P_{1/2})の蛍光強度経時変化を示す。バッファーガスにAr($k_{Cl^* \rightarrow Cl} = 3.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁾を用い, 観測時間内におけるCl*のバッファーガスとの衝突による脱励起を無視できる条件で実験を行った。HCl/193 nm系で生成するCl, Cl*の分岐比はCl : Cl* = 0.59 : 0.41と報告されている²⁾ことを利用し, 蛍光強度の規格化を行った。反応セル中の塩素原子は, 反応式(1), (2), (3)により時間変化することから, 以下の微分方程式(a), (b)が導かれる。

$$\frac{d[Cl^*]}{dt} = -(k_q^* + k_r^*)[Cl^*][R-OH] \quad (a)$$

$$\frac{d[Cl]}{dt} = -k_r[Cl][R-OH] + k_q^*[Cl^*][R-OH] \quad (b)$$

(a), (b)を用いた速度論的解析^{3), 4)}から, Cl, Cl*の経時変化についてフィッティングを行った。解析の濃度依存性から, Cl*と各アルコールとの消光速度および反応速度定数を決定した(表1)。Cl*のアルコールとの衝突による脱励起は, 70 - 80%が消光過程, 20 - 30%が化学反応過程であることを見出した。また, Cl*とClにおける各アルコールとの反応性(表1最右列)は, エネルギー的に高い状態にあるCl*の方がClよりも小さいことが明らかとなった。

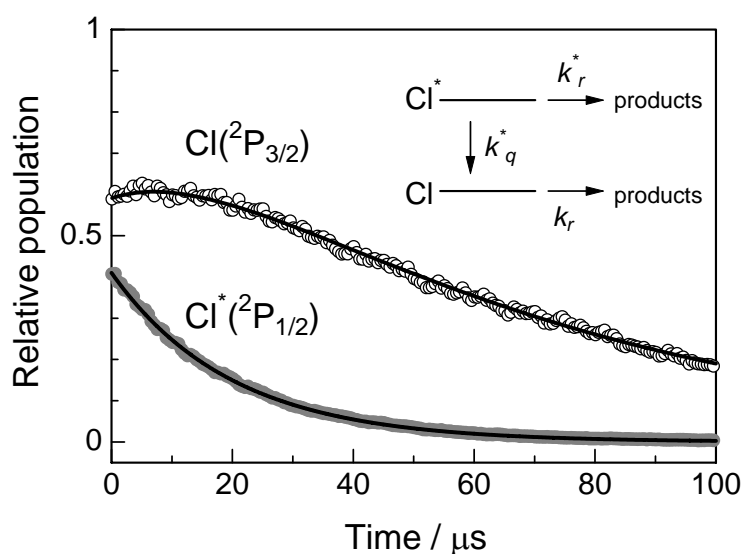


図2. Cl, Cl*の蛍光強度経時変化
エタノール分圧: 5.6 mTorr, 全圧(Ar): 1.5 Torr
○: Cl, □: Cl*, -: フィッティングカーブ

表1. 塩素原子とアルコールによる各速度定数および比率

	$k_r^{a,b}$	$k_r^{*,c}$	$k_q^{*,d}$	$k_r^*/(k_q^*+k_r^*)^e$	k_r^*/k_r
メタノール	0.54	0.35	1.6	0.18	0.65
エタノール	0.95	0.64	1.8	0.27	0.67
1-プロパノール	1.7	1.1	2.1	0.32	0.65
2-プロパノール	0.91	0.85	2.0	0.30	0.93

^a units: $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ^b Clの反応速度定数, ^c Cl*の反応速度定数, ^d Cl*の消光速度定数, ^e Cl*の脱励起における反応過程の比率,

【文献】

- 1) G. S. Tyndall, J. J. Orlando and C. S. Kegley-Owen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 3055(1995).
- 2) J. Zhang, M. Dulling and C. Witting, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1403(1997).
- 3) K. Hitsuda, K. Takahashi, Y. Matsumi and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5131(2001).
- 4) K. Yamasaki, F. Taketani, K. Sugiura, I. Tokue, and K. Tsuchiya, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2382(2004).