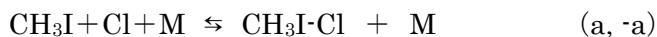


(京都大院工<sup>1</sup>・広島市大情報科学<sup>2</sup>)○伊藤 有輝<sup>1</sup>, 江波 進一<sup>1</sup>, 橋本 訓<sup>1</sup>,  
川崎 昌博<sup>1</sup>, 中野 幸夫<sup>2</sup>, 石渡 孝<sup>2</sup>

【緒言】大気中には主に海洋を起源とするヨウ素化合物として、 $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_2\text{I}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{IBr}$ などが存在する。これらの大気中での消失過程は主に光分解であると言われており、例えば $\text{CH}_2\text{I}_2$ と $\text{CH}_2\text{IBr}$ は光分解により $\text{CH}_2\text{I}$ および $\text{I}$ 原子を生成する。ここで生じた $\text{I}$ は主にオゾンとの反応し対流圏における重要な酸化剤の一つである $\text{IO}$ となる。一方 $\text{CH}_3\text{I}$ は90%程度は光分解により $\text{CH}_3 + \text{I}$ となるが、10%程度は $\text{Cl}$ 原子(主に海塩粒子から生ずる)および $\text{OH}$ ラジカルによる引抜き反応によって $\text{CH}_2\text{I}$ となる。この様な状況の中で、今回 $\text{CH}_3\text{I}$ と $\text{Cl}$ の反応について検討した。 $\text{Cl}$ 原子と $\text{CH}_3\text{I}$ の反応は以下のように二つのチャンネル、付加体生成と $\text{H}$ 原子引抜きが考えられる。



これら二つのチャンネルの存在を示唆する報告<sup>1)</sup>はあるが、付加体の直接的観測は行われていなかった。今回、キャビティリングダウン分光法(CRDS)により $\text{XCH}_2\text{I} \cdot \text{Cl}$ 付加体の光吸収を測定し吸光断面積を見積もったので報告する。

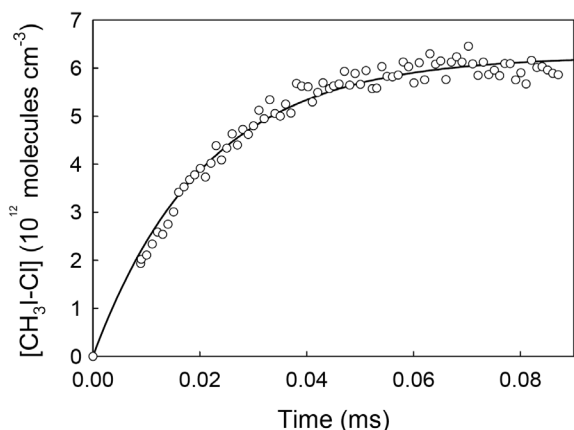
【実験】実験は既報<sup>2)</sup>のCRDSを検出系とする反応速度測定装置を用いて行った。 $\text{Cl}$ の生成には $\text{Cl}_2$ の355 nm( $\text{Nd}^{3+}$ :YAG, 3 $\omega$ )による光分解を用いた。反応は窒素雰囲気下全圧100 Torr前後で $\text{XCH}_2\text{I}$ の濃度を $\text{Cl}$ に対して常に大過剰( $10^{15} \cdot 10^{16}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ )として擬一次反応条件下で行った。生じた $\text{XCH}_2\text{I} \cdot \text{Cl}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3$ )付加体の光吸収測定にはCRDS(色素レーザー光源)を用い、分解光に対するプローブ光の遅延時間を変えることで生成物の時間変化を測定した。

【結果と考察】Fig. 1は435 nmで測定した250 Kにおける $\text{CH}_3\text{I} \cdot \text{Cl}$ 付加体生成の時間変化である。この立ち上がりのプロファイルから反応aの速度定数 $k_a$ を求めた。また、 $k_a$ の圧力依存性についても測定した。Fig. 1より $k_a(100 \text{ Torr}, 250 \text{ K}) = (2.1 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。これより低圧では小さく $k_a(25 \text{ Torr}, 250 \text{ K}) = (0.4 \pm 0.1) \times 10^{-11}$ 、高圧では大きくなり $k_a(125 \text{ Torr}, 250 \text{ K}) = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ 、圧力の上昇とともに上昇傾向を示した。Fig. 2に $k_a$ の圧力依存の結果を示した。実線はsimple hard-collision mechanismに基づく式、 $k_a = k_a^{\text{low}} [\text{M}] / (1 + k_a^{\text{low}} [\text{M}] / k_a^{\text{high}})$ による当てはめ曲線である。これより、高圧および低圧極限の速度定数を見積もると、 $k_a^{\text{high}} = (3.0 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_a^{\text{low}} = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molecu}^{-2} \text{ s}^{-1}$ が得られた。

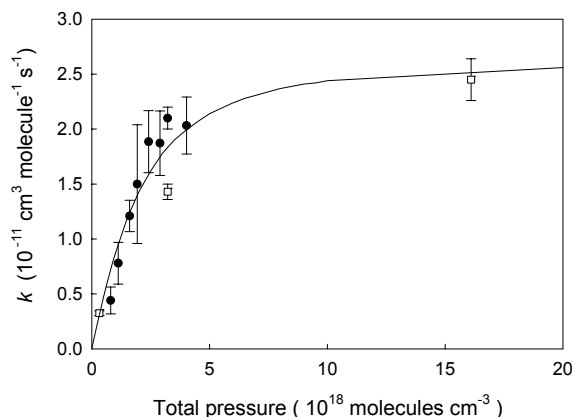
反応系に酸素(分圧5–10 Torr)を加えた場合にも付加体生成および減衰の変化を測定したが変化は見られなかった。後続する反応bによる生成物である $\text{CH}_2\text{I}$ は酸素と反応する<sup>3)</sup>。この影響が見られないことから、この測定条件では $\text{CH}_2\text{I}$ ラジカルの光吸収による影響は無視できることが分かる。従って、光分解で生じた $\text{Cl}$ の濃度( $\text{Cl}_2$ 濃度、分解光強度、ビーム径および光分解量子収率から計算した)と生成した付加体の濃度がほぼ等しいと考えてよい。これから $\text{CH}_3\text{I} \cdot \text{Cl}$ の吸光断面積を見積もることが出来る。同様にして他のヨウ化物 $\text{XCH}_2\text{I} \cdot \text{Cl}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3$ )についても計算した結果をFig. 3にまとめた。得られた吸収断面積は非常に大きな値を示している。さらに各吸収スペクトルの長波長端が親分子である各ヨウ化物のイオン化エネルギーと強く相関していることから、これらの付加体は電荷移動錯体であると

考えるのが妥当である。なお Fig. 1 の縦軸はここで得られた吸収断面積を用いて濃度換算したものである。

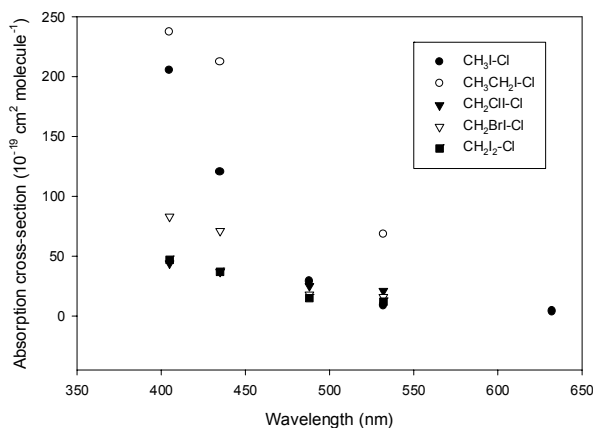
さらに、温度を変化させた場合 (250–325 K) の  $XCH_2I-Cl$  付加体生成の分岐比  $\alpha$  を見積もった結果を Fig. 4 に示した。縦軸は 250 K における付加体生成量を 1 として各温度での付加体生成量の比をとったものである。どのヨウ化物も温度上昇に従って  $\alpha$  が低下する、すなわち引抜き反応への分岐比が増えることが分かる。またこの結果および既報<sup>1)</sup>の反応 b の活性化エネルギー ( $10.4 \pm 0.8$  kJ/mol) から反応 a の活性化エネルギーを見積ると、 $17 \pm 6$  kJ/mol となる。



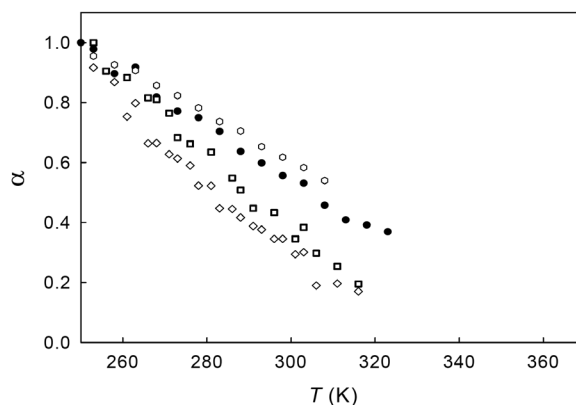
**Fig. 1.** A typical rise profile of the  $CH_3I-Cl$  adduct observed at 435 nm, 250 K, 100 Torr in  $N_2$  diluent.



**Fig. 2.** Rate constants of the reaction of  $Cl$  with  $CH_3I$  as a function of total pressure with  $N_2$  diluent at 250 K. Open squares are taken from Ayhens *et al.*<sup>1)</sup>



**Fig. 3.** Absorption cross-sections of  $XCH_2I-Cl$  adducts at various wavelengths obtained at 250 K, 100 Torr in  $N_2$  diluent.



**Fig. 4.** Branching ratios,  $\alpha$ , for adduct formation in the reaction of  $Cl$  atoms with  $XCH_2I$  as a function of temperature:  $X = H$  (●),  $Br$  (□),  $I$  (◇),  $CH_3$  (hexagons).

## References

- 1) Ayhens, Y. V.; Nicovich, J. M.; McKee M. L.; Wine, P. H., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 9382.
- 2) Nakano, Y.; Enami, S.; Nakamichi, S.; Aloisio, S.; Hashimoto, S.; Kawasaki, M., *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 6381.
- 3) Enami, S.; Ueda, J.; Goto, M.; Nakano, Y.; Aloisio, S.; Hashimoto, S.; Kawasaki, M. *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, *in press*.