

論文の内容の要旨

論文題目 酸素負イオンと CF_4 / HFCs の反応性に関する研究

氏名 山本 光夫

1. 研究背景および目的

1997年12月に開催された気候変動枠組条約第3回締約国会議(COP3)において「京都議定書」が採択され、6種類(CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs, SF_6)が規制対象ガスに指定された。この中でHFCs(Hydrofluorocarbons)およびPFCs(Perfluorocompounds)は、冷媒や半導体分野など様々な工業分野で使用されている。これらの処理に関しては燃焼法や触媒法など実機に近い分解法が開発されつつあるが、コストや有害副生物の問題が残っている。また大気化学におけるHFCsやPFCsの挙動については、中性ラジカルとの反応は詳細に調べられているが、イオンとの反応は明らかになっていない部分が多い。

以上のことから、本研究では負イオンとHFCs, PFCsとの反応に着目し、その反応性を実験および量子化学計算の両面から評価することを目的とした。負イオンとしては、多くの反応において活性が高い酸素負イオン(O^-)に着目した。対象ガスは、PFCsとして CF_4 、HFCsとして CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F を選択し、 O^- との反応性を評価した。本研究では、特にH原子置換による反応性の変化を議論し、処理が非常に困難な CF_4 の新たな分解法開発の可能性を示すことを研究の目的とする。

2. O^- と CF_4 / CHF_3 の反応性—ab initio計算による評価

SIFT(selected ion flow tube)法を用いた既往の研究では、thermalの条件では O^- と CF_4 は反応しないことが確認されている。一方で O^- と CHF_3 は速やかに反応し、反応速度は $1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、生成イオンは e^- (30%), OH^- (4%), F^- (16%), HF_2^- (3%), CF_3^- (47%)である。この反応性の違いの原因について、ab initio計算を行い反応動力学の

観点から考察を行った。計算には Gaussian 98 を使い、構造最適化を MP2/6-31+G**、エネルギー計算を MP4/6-311++G(2df,p) で評価した。

O⁻とCF₄の反応経路は、S_N2反応が考えられるため、発熱反応で生成するCF₃O⁻、F⁻、F₂⁻の3つの経路についてポテンシャルエネルギー面(PES)を描き、反応障壁を評価した(Fig.1)。反応障壁はMP2/6-31+G**では221.9kJ/molにもなることが示された。遷移状態の後に反応経路は分岐して2つの中間体(CF₃O⁻⋯F⁻、CF₃O⁻⋯F)が生成し、CF₃O⁻⋯F⁻からはF⁻、CF₃O⁻⋯FからはCF₃O⁻とF₂が生成することが確認された。以上より、反応性の悪さの原因は反応障壁の高さにあると結論付けられた。

O⁻とCHF₃の反応における反応経路としては、S_N2反応に加えてH原子(H⁺)の引き抜き反応が存在する。Fig.2はS_N2反応におけるPESである。UMP2/6-31+G**で計算したものであるが、活性化エネルギーは5.6kJ/molである。しかし計算精度の良いUMP4/6-311++G(2df,p)の計算では-3.2kJであり、S_N2反応では反応障壁は存在しないといえる。またS_N2反応では、遷移状態の後に反応経路は2つに分岐してCOF₂とHF₂が生成し、最終的にF⁻が生成することが示された。電子については、COF₂からの電離により生成する。一方、CF₃⁻とOH⁻は、H(H⁺)の引き抜き反応により生成する。S_N2反応の場合と同様にPESを求めた結果、反応障壁は存在しない(-87kJ/mol)ことが示された。以上より、O⁻とCHF₃の計算においても実験と矛盾しない計算結果が得られた。CF₄とCHF₃の電荷分布の観点から考察した結果、CHF₃がCF₄に比べてO⁻との反応性に優れるのは、プラスにチャージしたH原子の存在がO⁻を近づきやすくするためであるとの知見が得られた。

3. O⁻とCF₄/CHF₃の反応性—実験による評価

本研究の実験では Guided Ion Beam (GIB) 法を用いることにし、実験装置の作製を行った。実験装置(Fig.3)は、イオン源、単一イオン種を選択するマスセレクト部、反応部、

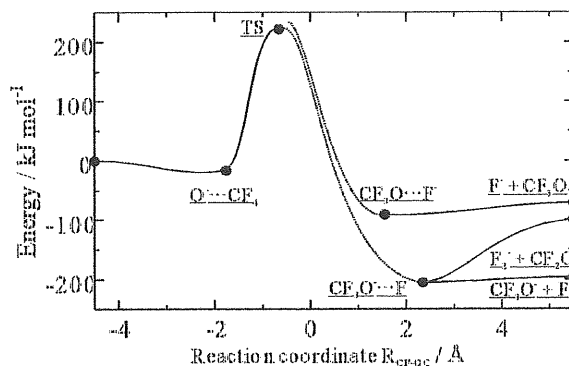


Fig.1 Schematic diagram of the O + CF₄ reaction calculated at the UMP2/6-31+G** level

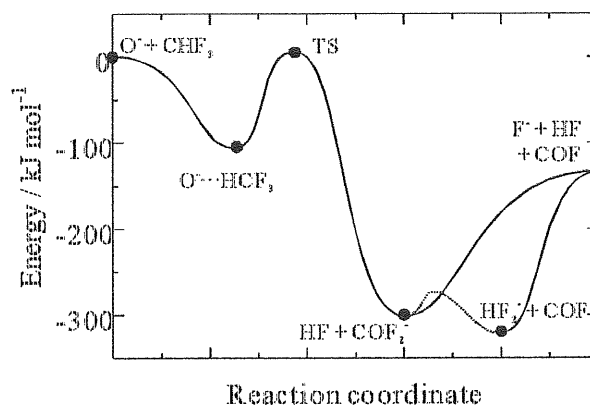


Fig.2 Schematic diagram of the O + CHF₃ (S_N2) reaction calculated at the UMP2/6-31+G** level

イオン検出する四重極質量分析部から成り立つ。Oは電子衝撃イオン化法を用い N₂O ガスから生成したが、そのエネルギー分布は 11.8eV (半値幅) と広い。したがって、実験データはデコンボリューション補正することにした。

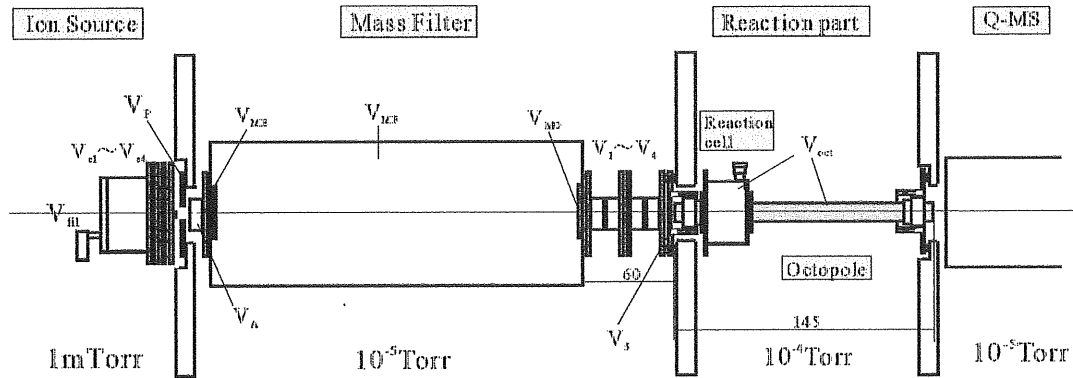


Fig.3 Experimental apparatus of guided ion beam method

Fig.4 は O と CHF₃ の反応における生成イオン断面積の O エネルギー依存性である。O エネルギーが 5, 15, 35eV の時に検出されたイオンが F⁻, HF₂⁻, CF₃⁻であったので、この 3 種の断面積変化を調べた。SIFT 法での生成イオンと、本実験の低エネルギー側での生成イオン種は良い一致を示した。予想と違い F⁻ に比べ CF₃⁻ の断面積が小さいのは生成イオンの散乱方向 (角) が関係している可能性が高い。また、CF₃⁻ が O エネルギー上昇と共に減少するのは、OH⁻ の生成ポテンシャル面は CF₃⁻ のポテンシャル面の励起状態にあたるため、エネルギーの増大と共に OH⁻ の生成割合が増加しているためと考えられる。

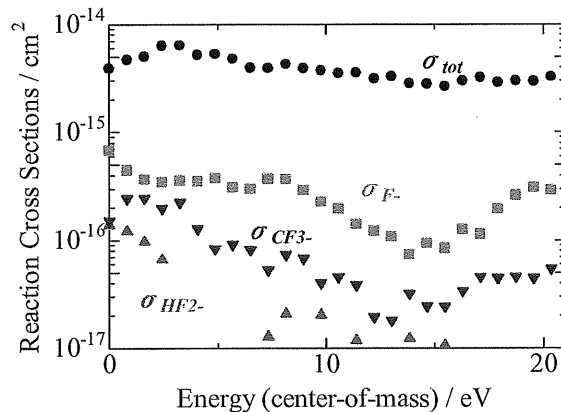


Fig.4 Cross sections for the product ions from the O + CHF₃ reaction as a function of collision energy in center-of mass frame

Fig.5 は、O と CF₄ の反応における O エネルギー依存性である。F⁻ と CF₃⁻ のみが生成イオンとして得られている。生成イオンの総反応断面積が非常に小さく、捕集効率は CHF₃ の場合の 1/10 以下に落ちた。この原因は、発熱反応経路において生成するイオンの F₂ や CF₃O が散乱角の影響で検出できていないことが大きいと考えられる。実際、F⁻ は直線的に生成するのに対して、CF₃O、F₂ はその散乱角が大きくなることが ab initio 計算により示されている。また Fig.5 では O エネルギーが 0eV の時から F⁻, CF₃⁻ が生成しており、ab initio

計算結果における F⁻ と CF₃⁻ 生成の閾値 (2.3eV, 3.2eV) とは矛盾した結果が得られた。これは O⁻ のエネルギー分布幅が 11.8eV (半値幅) あることによるものと考えられる。実際に、F⁻ の反応断面積のエネルギー依存性を

$$\sigma = C \times \frac{(E_t - E^*)^{0.5}}{E_t}$$

(C : 定数, E_t : O⁻ の並進運動エネルギー, E* : 閾値)

と仮定して、コンボリューションを行うと、Fig.5 の F⁻ の挙動を再現

することができた。したがって *ab initio* 計算での予想通り、thermal の条件では O⁻ と CF₄ の反応は進行しないが、O⁻ の並進運動エネルギーを増加させることにより、CF₄ の分解反応が進行することを実験的に証明することができた。この結果は、O⁻ による CF₄ 分解を試みる上で、非常に重要な結果となった。

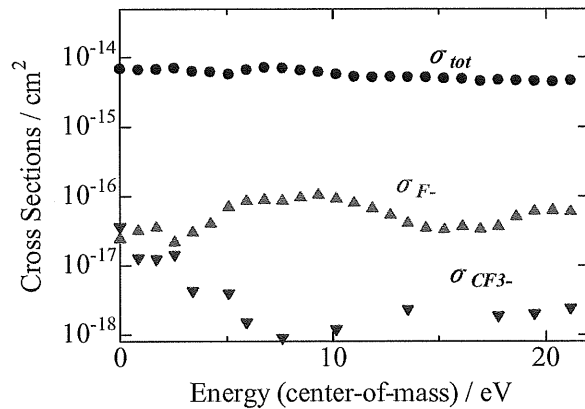


Fig.5 Cross sections for the product ions from the O⁻ + CF₄ reaction as a function of collision energy in center-of mass frame

4. H 原子置換による反応性の変化—O⁻ と CH₂F₂ / CH₃F の反応性評価

O⁻ と CF₄ / CHF₃ の反応性の違いが明らかになったため、ここでは O⁻ と CH₂F₂, CH₃F との反応性について GIB 法と *ab initio* 計算の両面から評価した。計算は、CH₂F₂ は既往の研究で行われているため、ここでは O⁻ と CH₃F の反応のみを Gaussian 98 を用いて行った。

O⁻ と CH₃F との反応経路には、①H 原子の引抜き反応、②H₂⁺ の引抜き反応、③S_N2 反応の 3 つの経路が存在する。Thermal の条件で OH⁻ (68%), CHF⁻ (31%), F⁻ (1%) が生成するが、OH⁻ は経路①、CHF⁻ は経路②、F⁻ は経路③から生成する。本研究で計算したこれら反応経路のポテンシャルエネルギー図を Fig.6 と Fig.7 に示す。反応経路①、②について (Fig.6)

は、PES 交錯の後 2 つの中間体 (OH...CH₂F(C_s), OH...CH₂F(C_i)) を経て、OH⁻, CHF⁻ が生成する。反応障壁は存在しない。一方で経路③ (Fig.7) は典型的な S_N2 反応の PES を示し、こちらも反応障壁は存在しない。

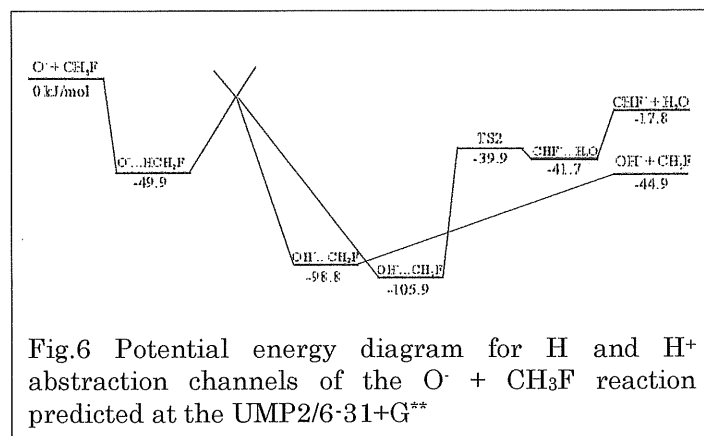
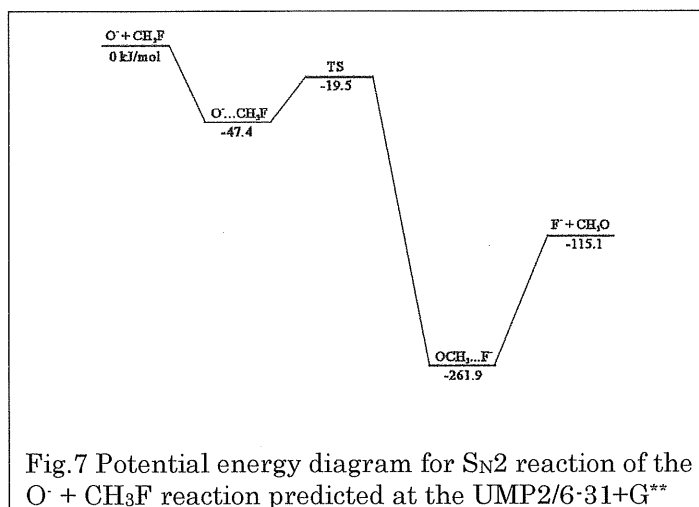


Fig.6 Potential energy diagram for H and H⁺ abstraction channels of the O⁻ + CH₃F reaction predicted at the UMP2/6-31+G**

以上の計算結果は、SIFT 法の結果に矛盾しないとともに、同じ 3 つの反応経路 (①~③) を持つ O^- と CH_2F_2 の反応における計算と一致した。以上より、 O^- と CH_3F は速やかに反応することが *ab initio* 計算からも示された。

O^- と CF_4 / HFCs の反応性に関する計算および実験結果から、 O^- との反応においては H 原子数が反応経路の種類に直接的な影響を与え、反応性の違いに大きく寄与するとの知見が得られた。



5. 結言

O^- と CF_4 / HFCs の反応性を、*ab initio* 計算と実験の両面から評価した。*Ab initio* 計算には Gaussian 98 を使い、実験には GIB 法の装置を作製して用いた。*Ab initio* 計算では、 O^- と CF_4 , CHF_3 , CH_3F の 3 つの反応に関する PES を求め、反応障壁・反応分岐などを評価した。その結果、 CF_4 の反応においては、 S_N2 反応が発熱反応にも関わらず 221.9kJ/mol もの反応障壁が存在するとの知見を得た。一方、 CHF_3 , CH_3F の各反応経路においては、反応障壁は存在せず、F 原子と H 原子の置換が O^- との反応性に大きな影響を与えると結論付けられた。GIB 法の実験では、生成イオンへの O^- の並進運動エネルギー依存性を評価した。特に O^- と CF_4 の反応では F^- と CF_3^- が生成し、計算結果の妥当性を証明する結果が得られると共に、 O^- により CF_4 が分解可能であるとの知見を得ることができた。