

審査の結果の要旨

氏名 山本 光夫

気候変動枠組条約第3回締約国会議 (COP3) において採択された「京都議定書」では、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。そこで、本論文は「酸素負イオンと CF_4/HFCs の反応性に関する研究」と題し、 CF_4 , HFCs の新規分解法開発を目指し、実験および量子化学計算の両面からその反応性を評価することを目的とした。酸素負イオンの中でも O^- に着目し、 HFCs として CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F を選択している。また本論文は、特に H 原子置換による CF_4 および HFCs の反応性の変化に焦点をあてて議論を展開しており、全部で6章からなる。

第1章では、地球温暖化問題における CF_4 , HFCs の現状と課題について整理し、負イオンの役割が重要な分野と既往の研究について言及して O^- の特長を示した上で、本研究の位置づけと目的を定義している。

第2章では、 O^- と CF_4/CHF_3 の反応における反応動力学に関して、Gaussian 98 を用いた *ab initio* 計算を行い、反応性の違いの原因について検討している。既往の研究においては、 $\text{O}^- + \text{CF}_4$ は thermal の条件では反応しないのに対して、 $\text{O}^- + \text{CHF}_3$ は $1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ もの速度定数を持つことが確認されている。ここでは、 $\text{O}^- + \text{CHF}_3$, $\text{O}^- + \text{CF}_4$ の各反応経路についてポテンシャルエネルギー面の計算を行い、反応障壁の有無を評価している。この反応動学的考察により、 $\text{O}^- + \text{CHF}_3$ ではどの反応経路においても反応障壁は存在しない一方で、 $\text{O}^- + \text{CF}_4$ では反応障壁が 221.9 kJ/mol も存在することを明らかにしている。そして、 CF_4 と CHF_3 の反応性の違いは、H 原子の置換効果が大きく、分子表面の電荷分布が大きく変化するためであると結論付けている。

第3章では、GIB (Guided Ion Beam) 法の実験装置の作製と予備実験である O^- 生成実験について言及している。イオン分子反応に用いられる各種の実験装置の概要を記述し、作製した実験装置の特長と装置性能について詳細に述べている。 O^- 生成法としては電子衝撃イオン化法を選択している。S/N 比、信号強度共に十分な O^- 量を得ることができたが、エネルギー分布が半値幅で 7.5 eV もの幅を持つため、第4章以降の実験結果はデコンボリューションを用いて補正するとしている。

第4章では、作製した実験装置を用いて行った O^- と CF_4/CHF_3 との反応実験結果についてまとめている。 $\text{O}^- + \text{CHF}_3$ では、発熱反応経路である F^- , HF_2^- , CF_3^- の3種類のイオンの

生成を確認し、 O^- の並進運動エネルギーが $0\sim 22\text{eV}$ の範囲での反応断面積の変化を考察している。 $O^- + CF_4$ では、 F^- と CF_3^- が反応により生成することを確認し、その並進運動エネルギー依存性を検討している。この結果により、 O^- にエネルギーを与えることで難分解性の $O^- + CF_4$ の反応が進行するとの *ab initio* 計算による予測を実験的に証明することができた結論付けている。

第5章では、 $O^- + CF_4$, $O^- + CHF_3$ の反応性の違いに H 原子置換の影響が大きく反映されたことから、さらに H 原子置換した CH_2F_2 , CH_3F と O^- の反応性について *ab initio* 計算と GIB 法での実験を行い、 $O^- + CH_xF_{4-x}$ ($x=0\sim 3$) の反応における H 原子置換の影響を評価している。ここでの *ab initio* 計算は、既往の研究例がない $O^- + CH_3F$ のみを行っている。考え得る3つの反応経路全てにおいて反応障壁は存在せず、既往の実験に矛盾しない計算結果が得られた。本論文における *ab initio* 計算結果を総括すると、 $O^- + CH_xF_{4-x}$ ($x=0\sim 3$) における H 原子置換の反応性への影響は $x=0$ と $x=1$ との差は大きいものの、 $x=2$ 以上ではいずれの経路でも反応障壁が存在しないことから、反応性(速度)への H 原子置換の影響は小さいことが明らかとなった。しかし、反応動力学的には H 原子の増加と共に反応経路が複雑化すると結論付けている。これらの *ab initio* 計算結果を踏まえ、第5章ではさらに $O^- + CH_2F_2$, $O^- + CH_3F$ についての実験を行い、 O^- エネルギー依存性について考察を加えている。

第6章では、第5章までの研究成果を総括すると共に、 O^- を用いた CF_4 /HFCs 分解法開発に向けた実験装置を提案し、今後の展望としてまとめている。

以上要するに、本論文は O^- が CF_4 / HFCs 分解に応用できる可能性を示すとともに、フルオロカーボンの H 原子置換が反応性に与える影響について実験と理論計算の両方から明らかにしたもので、環境工学および化学システム工学に大きな貢献をするものである。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。