

# フロン<sub>2</sub>の放射線分解反応の基礎研究

応用理化学専攻 砂川武義

## 1) 本研究の背景と意義

フロン(ハロゲン化合物)はオゾン層破壊や温室効果性気体として知られており、フロン<sub>2</sub>の無害化は重要なテーマである。化学的に安定であるフロン<sub>2</sub>を無害化するためには、フロン<sub>2</sub>を分解する必要がある。フロン<sub>2</sub>の分解には一般的に熱分解が考えられるが、多量のエネルギーを必要とする。そこで、電子がフロン<sub>2</sub>に捕獲され、分解を伴って負イオンを生成する電子付着反応を利用することを考えた。放射線(電子)照射による分解は、熱分解に比べて僅かなエネルギーで分解でき、非常に効率が良い。また、福井県は、原子力発電を基盤産業としており、原子力発電所から出る核廃棄物を再利用し、放射線源として利用することも考えられる。

## 2) 本研究の目的

本研究は、放射線によるフロン<sub>2</sub>(ハロゲン化合物)の分解反応の主な反応過程である電子付着反応を対象として、様々なハロゲン化合物と電子との反応の詳細を明らかにし、ハロゲン化合物の分解に最も効率の良い条件(気体温度及び電子のエネルギー)を明らかにすることを目的としている。

## 3) 結果と考察

フロン<sub>2</sub>(ハロゲン化合物)を対象とし、Fig.1 に示すパルスラジオリシス・マイクロ波加熱空洞法を用いて媒体気体温度を 150 K から 600 K の領域で、平均電子エネルギーを熱エネルギーから約 2 eV の領域で独立に変化させ、反応速度定数を決定する手法を確立した。(J. Chem. Phys. **2006**, 124, 154316-1-154316-14). 本測定法により、ハロゲン化合物(CHCl<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>Br、CF<sub>3</sub>I、C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I, CN, CF<sub>3</sub>)、C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>,等)について、各気体温度、平均電子エネルギーにおける電子付着速度定数を求めた。これらの結果を基に、フロン<sub>2</sub>(ハロゲン化合物)の分解に最も効率の良い条件を求めた。

パルスラジオリシス・マイクロ波加熱空洞法により、電子濃度の時間分解測定を行った。Febetron 706 から 3 ns X 線パルスマイクロ波空洞内の気体試料に照射し、電子の濃度変化に比例したマイクロ波信号をストレージオシロスコープに記憶させ、コンピュータに転送して解析する。平均電子エネルギーの変化は、測定とは別の高電力マイクロ波を空洞共振器内に入射して電子の加熱を行うことにより、熱エネルギーから約 2eV の領域で行った。気体の温度変化は Fig.2 に示す 2 モードマイクロ波空洞共振器を断熱加工

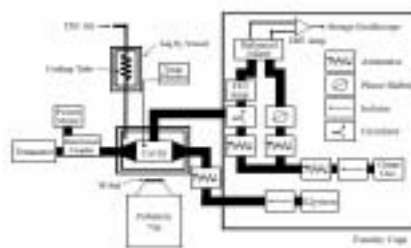


Fig.1 Scheme of the microwave

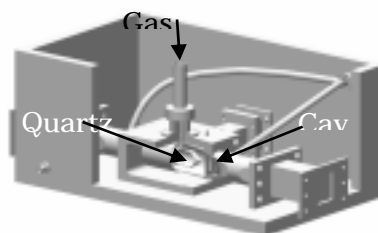


Fig.2 Scheme of the microwave

された箱に入れ、室温から 600K においては空洞共振器内の石英セルに白金ヒーターを焼結し、ヒーターへの入力電圧を変化させることで行った。室温から 150K においては液体窒素により冷却された乾燥気体を空洞共振器内の石英セルに吹き付けることにより行った。いずれの測定も Xe 70 Torr を媒体気体として用い、試料気体を微量添加した系で測定した。対象とした試料気体の電子付着反応は  $e^- + AX \rightarrow A + X^-$  のような解離性電子付着反応であることが知られており、その速度定数  $k$  を求めた。 $k$  は測定で得られる電子の減衰寿命  $\tau$  との間に  $k = 1/(\tau[AX])$  の関係がある。ここで、 $[AX]$  は試料気体の濃度を示す。Fig.3 に  $\text{CHCl}_3$  の各気体温度において測定した電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存性の結果を示す。全温度領域において、熱エネルギーに極大を示しているが、450K、300K では 0.3eV、223K では 0.9eV にそれぞれ別に極大を示している。Fig.4 に、これらの結果を基に電子付着断面積の電子エネルギー依存に変換した結果を示す。各気体温度における断面積は 600K(<0.01eV)、450K(<0.01eV, 0.3eV)、300K(<0.01eV, 0.3eV)、223K(<0.01eV, 0.8eV)にそれぞれ極大がみられる。次に、気体温度 300K と 223K における断面積の比較を行う。気体温度の低下にともない断面積の絶対値が減少し、300K において見られた 0.3eV の極大が、223K においては 0.9eV ヘシフトしている。この結果は 300K においても振動励起分子の電子付着の影響が無視できないほど大きいことを示唆している。

### ハロゲン原子の違いによる検討

Fig.5 に  $\text{CF}_3\text{Br}$  と  $\text{CF}_3\text{I}$  の電子付着断面積を示す。ここで、 $\pi\lambda^2$  は理論的な最大値である。Table 1 に  $\text{F}_3\text{C-I}$  と  $\text{F}_3\text{C-Br}$  の  $\nu_3$  振動モードにおける振動励起分子の分布を示す。ここで、 $\text{F}_3\text{C-Br}$  と  $\text{F}_3\text{C-I}$  の振動励起準位差のエネルギーは 43.4 meV と 35.5 meV である。活性化エネルギー ( $\text{CF}_3\text{Br}$ (77meV),  $\text{CF}_3\text{I}$ (19meV))及び結合解離エネルギー:BD と電子親和力:EA の差(BD( $\text{CF}_3\text{-Br}$ )-EA (Br)= -0.28eV, BD( $\text{CF}_3\text{-I}$ )- EA (I)= -1.3eV)から、

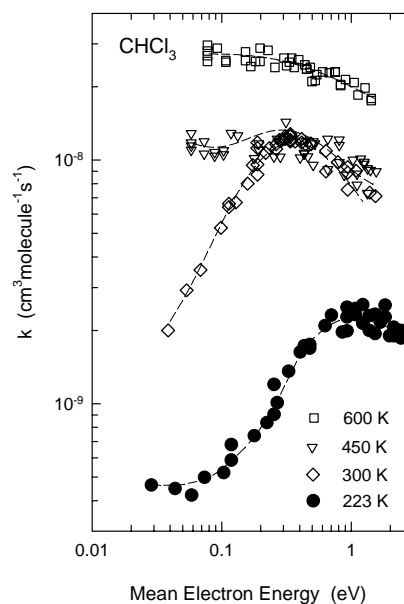


Fig. 3 Rate constants for electron attachment to  $\text{CHCl}_3$ .

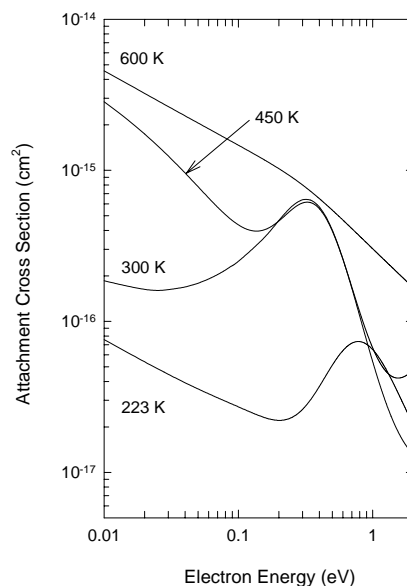


Fig. 4 Cross sections for electron attachment to  $\text{CHCl}_3$ .

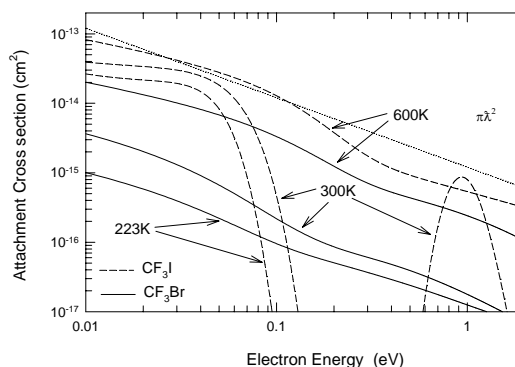


Fig. 5 Cross sections for electron attachment to  $\text{CF}_3\text{Br}$  and  $\text{CF}_3\text{I}$ .

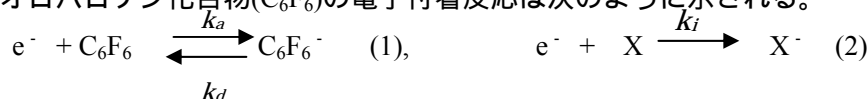
基底状態分子( $v=0$ )の電子付着過程の共鳴エネルギーは  $\text{CF}_3\text{I}$  が 0.5eV 付近であり、 $\text{CF}_3\text{Br}$  は 1eV 付近であると予想される。Fig.5 の電子付着断面積において 223K の結果は  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  共に 0eV 付近に極大を示すが、さらに気体温度を下げた場合、低エネルギー部の断面積の絶対値が減少し、明確な極大が現れると予想される。また、223K から 300K へ気体温度の上昇により、断面積の低エネルギー部が増大する。

これは  $v=0$  に比べて  $v=1$  の振動励起分子が 0eV 付近の電子を捕獲しやすいことを示唆している。また、

300K における  $\text{CF}_3\text{I}$  の断面積には 1eV 付近の新たな極大が見られる。この極大は、 $v=2$  以上の励起分子の電子付着によるものであり、 $\text{CF}_3\text{Br}$  においては、1eV より高いエネルギー部に共鳴エネルギーを持つ負イオン状態の存在が推測される。さらに、高温にした場合(600K) これらの影響により高エネルギー部の電子断面積の絶対値が増大すると考える。

### パーフルオロハロゲン化合物の電子付着

パーフルオロハロゲン化合物( $\text{C}_6\text{F}_6$ )の電子付着反応は次のように示される。



式(1),(2)より、電子濃度の時間変化は式(3)で表される。

$$[e^-] = [e^-]_0 / (\beta - \alpha) \{ (A' - \alpha) \exp(-\beta t) - (A' - \beta) \exp(-\alpha t) \} \quad (3)$$

ここで  $A' = k_a[A] + C$ ,  $\alpha = 1/2 [A' + B - \{(A' + B)^2 - 4BC\}^{1/2}]$ ,  $\beta = 1/2 [A' + B + \{(A' + B)^2 - 4BC\}^{1/2}]$ ,  $B = k_d$ ,  $C = k_i[X]$ ,  $B = \alpha + \beta - A'$  である。導出した (3)式を得られた信号に Fitting して、 $A'$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  を求めこれより算出した。 $\text{C}_6\text{F}_6$  は室温において  $2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  程度の  $k_a$  を与え、300~633 K において電子付着速度定数は試料気体温度の上昇と共に減少し、電子脱離速度定数は気体温度と共に増大した。 $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  も  $\text{C}_6\text{F}_6$  と同様の傾向を示した。しかし  $\text{c-C}_4\text{F}_8$  においては  $k_a$ ,  $k_d$  は温度と共に増大した。次に電子付着 - 電子脱離平衡において最も重要なパラメータである電子親和力の導出を行った。電子付着 - 電子脱離平衡定数( $K_{eq} = k_a/k_d$ ) を求め、その値を用いて van't Hoff plot  $\ln K_{eq} = (EA/R)(1/T) + \Delta S/R$  と平衡定数を統計力学の概念である分配関数(partition function)より導いた式  $\ln K_{eq} T^{3/2} = (EA/R)(1/T) + \ln(A_1/A_2)$  によるプロットを Fig.6 に示す。ここで  $K_{eq}$  平衡定数、 $EA$ :電子親和力、 $R$ :気体定数、 $\Delta S$  エントロピー変化、 $A_1$

$\text{CF}_3\text{I}$ の振動モード = $\nu_3$		
223 K	300 K	600 K
$v_0 = 84.20 \%$	$v_0 = 74.63 \%$	$v_0 = 44.03 \%$
$v_1 = 13.29 \%$	$v_1 = 18.66 \%$	$v_1 = 22.17 \%$
$v_2 = 2.09 \%$	$v_2 = 4.73 \%$	$v_2 = 11.16 \%$
$v_3 = 0.33 \%$	$v_3 = 1.20 \%$	$v_3 = 5.62 \%$
$v_4 = 0.052 \%$	$v_4 = 0.30 \%$	$v_4 = 2.83 \%$

$\text{CF}_3\text{Br}$ の振動モード = $\nu_3$		
223 K	300 K	600 K
$v_0 = 89.52 \%$	$v_0 = 81.31 \%$	$v_0 = 56.78 \%$
$v_1 = 9.37 \%$	$v_1 = 15.19 \%$	$v_1 = 24.54 \%$
$v_2 = 0.98 \%$	$v_2 = 2.82 \%$	$v_2 = 10.61 \%$
$v_3 = 0.10 \%$	$v_3 = 0.53 \%$	$v_3 = 4.58 \%$
$v_4 = 0.010 \%$	$v_4 = 0.099 \%$	$v_4 = 1.98 \%$

Table 1 Distribution for vibrational excitation to  $\text{CF}_3\text{Br}$  and  $\text{CF}_3\text{I}$ .

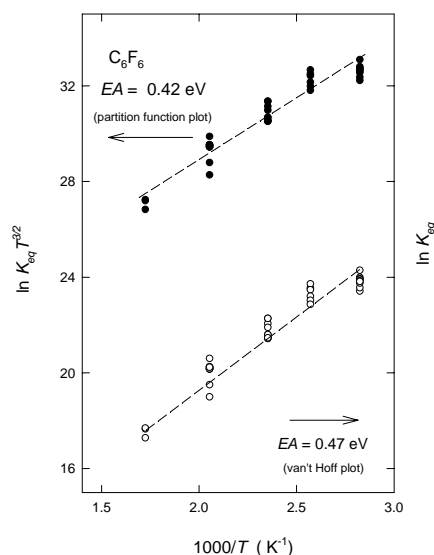


Fig.6 The plot of  $\ln K_{eq}$  vs  $1/T$  and  $\ln K_{eq} T^{3/2}$  vs  $1/T$

及び  $A_i$ : 頻度因子である。その傾きから  $EA$  を求めた。van't Hoff plot と分配関数より導いた式によるプロットとの比較において、 $EA$  は分配関数の方が約 0.05eV 小さい値を示した。これは負イオンと中性分子の分配関数を等しいと近似した為であると考えられる。

### 気体中における電子のエネルギー緩和過程の研究

ハロゲン化合物や媒体気体への放射線照射における気体と電子の衝突による電子のエネルギー緩和過程を明らかにすることを試みた。気体への放射線により生成した高エネルギー二次電子は周りの気体と衝突を繰り返しエネルギーを失い、最終的に熱電子となる。このような気体中の電子熱平衡化過程は、媒体気体との衝突による電子のエネルギー緩和過程を反映するが、そのエネルギー損失が各電子エネルギーにおいてどのように変化するかについては理論、実験共にほとんど知られていない。特に、媒体気体が多原子分子の場合非弾性衝突の効果を考慮しなければならないため、取り扱いを複雑にしている。Ar に微量のハロゲン化合物 ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ) を含む混合気体をマイクロ波空洞内に導入し、パルス X 線を照射し、高エネルギー二次電子を発生させ、電子のエネルギー緩和に対応するマイクロ波電気伝導度の虚数部の変化を直接解析することにより、混合気体中における平均電子エネルギー  $\langle \varepsilon \rangle$  の時間依存性を明らかにし、電子のエネルギー緩和を表す新たな量として、 $\langle \varepsilon \rangle$  の電子群が気体分子との衝突により熱エネルギー  $\langle \varepsilon_{th} \rangle$  にまでなる際の平均電子エネルギーの減衰速度を  $d\langle \varepsilon \rangle / dt = -k (\langle \varepsilon \rangle - \langle \varepsilon_{th} \rangle) N$  と定義した。そして、各平均電子エネルギーにおけるエネルギー損失速度係数  $k$  を求めた。ここで  $N$  は気体の数密度である。Fig.7 にハロゲン化合物のエネルギー損失速度係数を示す。

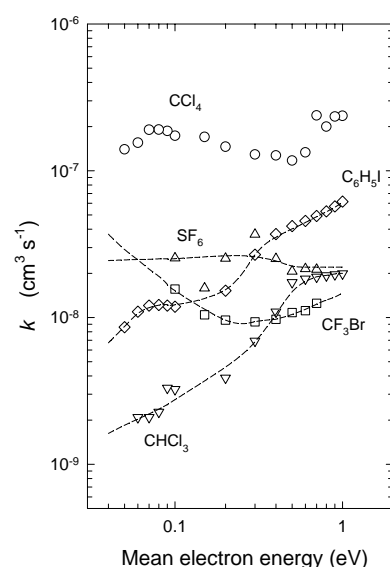


Fig. 7. Rate coefficient for energy relaxation to halogenated compounds.

$\text{CCl}_4$  の値は全ての化合物の中で最も大きな値を示している。ここで、 $k$  の値が  $\langle \varepsilon \rangle$  に依存せず一定の値を示す場合、 $\langle \varepsilon \rangle$  の時間依存は指数関数的に減衰する傾向を示唆している。

### 4) 国内外の研究のなかで本研究の占める位置づけ

本研究の測定手法は、電子付着反応の研究において最も正確な電子付着速度定数を与える手法であることが国内外において認められており、本研究で得られた電子付着速度定数は、電子付着断面積の絶対値化に用いられている。現在、ドイツ、アメリカの研究者と共同研究グループを形成し、振動励起分子の電子付着過程に関する研究を実験・理論両面から行っている。

### 5) 新規性、独創的な点

フロン (ハロゲン化合物) の電子付着反応について、電子付着過程に及ぼす振動励起の影響の重要性を示したデータを世界で初めて示したこと。本研究データ報告後 EU 諸国を中心に、振動励起分子の電子付着過程に関する研究が活発になった。