

赤外吸収スペクトル法と理論計算を用いた 超高压下におけるトリハロメタンの構造変化の観測

¹広島大院・理, ²広島大ISSD

○末永太河¹, 高橋修²

Structural changes in the trihalomethane at ultra-high pressure
using the infrared absorption spectrum method and theoretical calculations

○Taiga Suenaga¹, Osamu Takahashi²

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Institute for Sustainable Science and Development, Hiroshima University, Japan

【Abstract】

We performed MD calculations on chloroform, bromoform and iodoform for frequency analysis and infrared spectroscopy at ultra-high pressure to confirm structural changes. Ultra-high pressure measurement was carried out with a diamond anvil cell. In the frequency analysis, peaks of C-H stretching around 3000cm^{-1} were blue shifted in all species. This resulted in similar results experimentally. This phenomenon is caused by the contraction of the volume of the unit cell. Also, C-H bending peaks of chloroform splitted as pressure increased. This vibration degenerated at ambient pressure, but it is thought that it become clear by applying pressure. It was found that the shrinkage of the volume exerts a large influence on atoms in the unit cell, especially C-H bonding.

【序】

分子の振動数は力の定数と直接関係づけられる重要な要素であり、実験的にはIRやラマン分光法により観測される。これらの分光法は、物質の同定や分子の構造を知るために有用な方法である。しかし計算化学の観点からすると、液体や固体では周囲の分子との相互作用を考慮する必要があり、正確な振動数を記述するモデルの構築が難しい。特に高圧力下での分子物性は未だよく知られていないことが多く、計算化学の果たす役割は今後ますます大きくなるものと期待される。今回我々は3種のトリハロメタン(CH-Cl_3 , Br_3 , I_3)に対してMDシミュレーション結果から振動数を求めた。さらに比較としてダイヤモンドアンビルセル(DAC)による超高压下におけるIR測定も行った。DACはサンプルを非常に小さい面のダイヤモンドで上下方向から押すことで超高压を実現する装置である。ダイヤモンドは様々な光に対して透明であるため、超高压と組み合わせた種々の分光測定が可能である。

本研究では、理論計算による結果と実験結果から双方の比較を行い、超高压下でトリハロメタンがどのような変化を起こすのかを調べた。

【方法 (実験・理論)】

クロロホルム[4]、ブromoホルム[3]及びヨードホルム[5]の結晶構造はThe Cambridge Structural Database(CSD)に登録されているものを初期構造とした。第一原理計算コードQuantum Espresso[6]により超高压をかけた状態の構造最適化を行い、各圧力下の結晶構造及び格子定数を得た。MD計算はVASP[7]を用いた。拘束条件はNVE

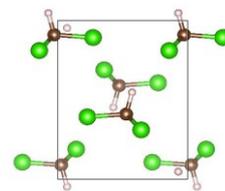


Fig.1 Crystal structure
of chloroform

アンサンブルを用い、ステップ数は 10^4 、タイムステップは 0.2fs とした。得られた部分座標を直交座標に変換し、速度の自己相関関数を求め、フーリエ変換を行うことによりパワースペクトルを計算した。長時間の時系列データを計算し、スペクトルの概形が一定になるまで計算を行った。

また、超高压下における IR 測定は DAC を用いた。ダイヤモンドのキュレットの大きさは $450\ \mu\text{m}$ 、ガスケットはステンレス製、厚さ $200\ \mu\text{m}/\phi 200\ \mu\text{m}$ のものを用いた。

【結果・考察】

Fig. 2 にクロロホルムの振動スペクトルを示した。クロロホルムのスペクトルでは 3000cm^{-1} 付近の C-H 伸縮振動のピークが、圧力が上がるごとに高波数側へシフトしている。ピークシフトの変化の様子を Fig. 3 に示した。この原因としては、高压がかかることによる結晶構造の収縮であると考えられる。つまり結晶構造が歪み、結晶内の分子間の距離が縮まることで C-H 伸縮振動の振動数が大きくなり、高波数シフトが生じると考えられる。実際に理論計算の結果によると、水素原子周辺は、 1GPa よりも 10GPa の方がより塩素原子が近接していることが確認できた。

また、クロロホルムに関しては、 1200cm^{-1} 付近の C-H 変角振動のピークも実験報告とよく一致した結果が確認できた。それは圧力が上がるにつれてピークがスプリットすることである。元々 C-H 変角振動は 1200cm^{-1} に 3 つ縮重したピークがあり、高压をかけることでそれが段々と明確になっていく挙動を示すことが報告されている。本計算でも低圧領域では doublet であるが、 10GPa では triplet になっている。

本発表ではその他の実験結果や計算結果も併せて報告する。

【参考文献】

- [1] D. Stanila, W. Smith, and A. Anderson, *Spectrosc. Lett.*, **35** 703 (2002).
- [2] H. Shimizu, K. Matsumoto, *J. Phys. Chem. Soc. Japan.*, **53**, 4438 (1984)
- [3] Y. Zhao, H. Luo, X. Lu, G. Zou. *Physica.*, **139/140**, 536 (1986)
- [4] R. Fourme, M. Renaud, *Acad.Sci.,Ser.C (Chim).*, **263** 69 (1966).
- [5] T.L. Khostsyanova, A.I. Kitaigorodskii, Y.T. Struchkov, *Zh. Fiz. Khim.*, **27** 647 (1953)
- [6] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambi, and A. Vittadini, *J. Comput. Chem.*, **30**, 934 (2009).
- [7] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **54**, 11169 (1996).

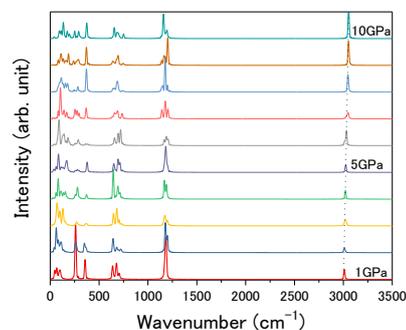


Fig.2 Vibrational spectra of chloroform

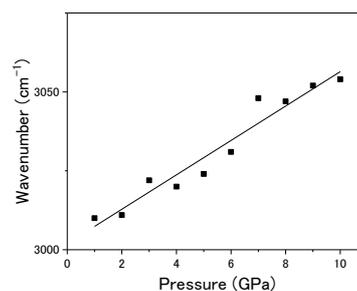


Fig.3 Peak shift of C-H stretching vibration of chloroform