

CF₃I クラスターの赤外スペクトル

(産総研) 伊藤文之

【序】CF₃I はハロン消化剤の代替物質として今後大気中への放散の増加が予想され、赤外吸収断面積に加えてその光反応性は大気中での挙動・環境への影響を知る上で非常に重要である。CF₃I モノマーに関しては多くの分光学的・光化学的研究がなされているが、クラスターについては実験・理論両面で過去の研究例は乏しく、二量体の構造に関する議論も殆ど行われていない。そこで、本研究では CF₃I クラスターの赤外スペクトルの測定を行い、量子化学計算との比較を行うことで上記の点について考察を行うことにした。

【実験】赤外スペクトルの測定は気相および希ガスマトリックス中で行った。

(1) 気相での実験：従来と同じく¹⁾、高圧水素ラマンシフターを用いた可視レーザーのダウンコンバージョンによりパルス赤外光を発生させ、赤外キャビティリングダウン(IR-CRD)分光の光源に用いた。ポンプ光として色素レーザー(LDS750)を用いることで、8 μm 領域での IR-CRD 法の適用が可能となった。クラスターは CF₃I と He の予混合気体をパルスバルブを介して真空チェンバー中に噴出させることで生成させ、1180cm⁻¹ 付近のν₄ バンド領域の振動スペクトルを測定した。

(2) マトリックスでの実験：既報の手法²⁾に倣い、パルスバルブを用いて CF₃I と Ar の予混合サンプルを冷却基板(~8K) に吹き付け、生成するクラスターのν₁ および ν₄ バンド領域の赤外吸収スペクトルを BOMEM DA3.36 FTIR で測定した。測定条件は分解能 0.1cm⁻¹、積算 400 回であった。

【量子化学計算】

基底関数は既報のものを用い²⁾、二量体(CF₃I)₂ について 8 種類の可能な異性体の構造最適化と振動計算を MP2 レベルで行った。全ての計算には Gaussian98 (Rev.A9)を用いた。

【結果と考察】

マトリックス単離赤外スペクトルを図 1 に示す。モノマーのν₁ バンドは非調和性相互作用によるサテライトピークを示しており、ほぼ気相スペクトルの解析結果³⁾から説明が可能である。濃度変化に伴い、ν₁ バンドの低波数側にクラスターの吸収が成長することが観測された。一方、ν₄ バンドは複雑な分裂パターンを示しており、Ar マトリックス中で CF₃I のν₄ 振動励起状態の縮重が解けたことによる " 結晶場分裂 " を観測していると考えられる。現段階ではこのスペクトルの特徴を説明しモノマーのバンドセンターを求めるための適切なモデルがないため、クラスターのν₄ バンドの帰属は IR-CRD スペクトル(図 2) を用いて行った。

量子化学計算で得られた安定異性体の構造を図 3 に示す。(CH₃I)₂²⁾ や (CH₃Cl)₂⁴⁾、(CH₃Br)₂⁴⁾ と同様な Head-to-head(HH)異性体を得られたものの、これらハロメタン二量

体では最安定であった Head-to-tail 異性体は $(CF_3I)_2$ の安定異性体として見出すことが出来なかった。これは CF_3I の結晶構造⁵⁾ともよく対応しており、 CF_3I 間の分子間相互作用がハロメタンの場合とは性質が異なることを示していると考えられる。また、赤外スペクトルと振動計算の比較(表)から、観測した異性体は HH 体であると考えられるのが妥当であると考えられる。

【参考】1) Chem.Phys.,286,337(2003). 2) Chem.Phys.Lett.,343,185(2001). 3)J.Chem.Phys., 116,974(2002). 4)J.Mol.Struct.,690,9(2004). 5)Z.Krist.,206,87(1993).

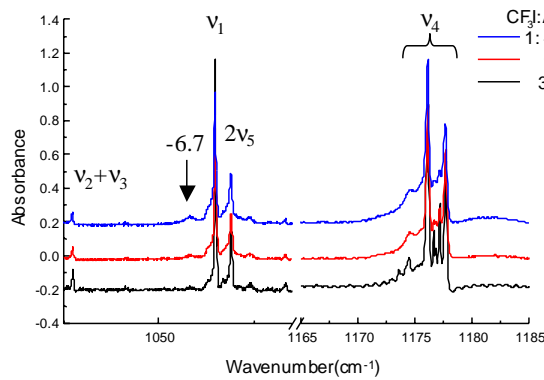


図 1

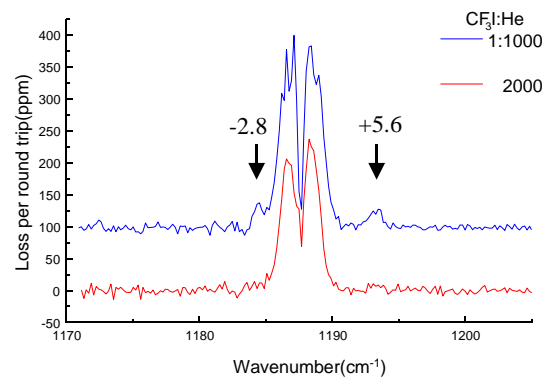
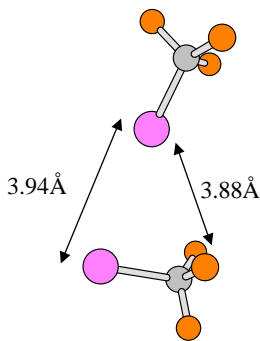
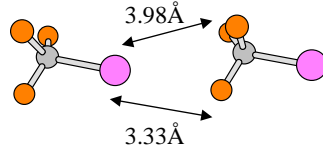


図 2



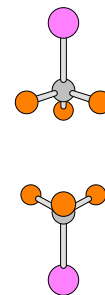
Head-to-head (HH)

$$\Delta E = -668 \text{ cm}^{-1}$$



Slipped parallel (SP)

$$\Delta E = -431 \text{ cm}^{-1}$$



Tail-to-tail (TT)

$$\Delta E = -240 \text{ cm}^{-1}$$

図 3 $(CF_3I)_2$ の安定異性体と二量化エネルギー

	$\Delta v(\text{obs.})$	$\Delta v(\text{calc.})$ HH	$\Delta v(\text{calc.})$ SP	$\Delta v(\text{calc.})$ TT
v_1	-6.7	-8.0	-9.2	-16.8
v_4	-2.8	+2.3	+11.4	+16.4
		-2.7	-17.2	
	+5.6	-2.0	-3.4	
		+4.9	-3.2	
		+6.1	+2.4	