

CH₃F の電子物性と解離

Electronic properties and dissociation channels of CH₃F

○林 俊雄、石川健治、関根 誠、堀 勝 (名古屋大)

○Toshio Hayashi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori (Nagoya Univ.)

E-mail: hayashi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

はじめに

CH₃I の励起状態の構造については Herzberg によって詳しく議論され¹⁾、強い Jahn-Teller 効果が働くことが指摘されている。CH₃Cl 及び CH₃F の励起状態の構造についても同様な効果が働くと推察される。Herzberg の分光学的解釈によれば CH₃X の一つの X-C-H の角度が基底状態の 108.5° 付近から 90° 方向に大きく傾くとされている(C_{3v}→C_s)。Locht 等によって測定された CH₃F の VUV スペクトルでは²⁾、IP 以下のエネルギー領域に 3つのピークが観測されているが何れのピークもブロードバンドで構成されており、その assignment が議論の対象になっている。特に 11.3 eV に表れるピークの帰属が難しく、Locht 等は 3d ある 4s への励起ではないかと推測しているがその根拠は定かではない。Ion pair formation については mass spectrometry/VUV 励起による測定で、11.3 eV 付近であることが指摘されている³⁾。この値と 11.3 eV の VUV ピークがどのように関係しているかの議論はなされていない。これらの疑問を解明するため、計算化学を用いてその電子物性と解離について、ポテンシャル曲線を求めて調べたので報告する。

計算方法

計算には Gaussian09 プログラムを用い、構造を求めるのに MP2/aug-cc-pVDZ を、励起状態のエネルギーを求めるのに EOMCCSD/aug-cc-pVTZ+4s+4p(C)を用いた。正イオンについては B3LYP/6-311G+(d,p)を、負イオンについては B3LYP/6-311G(d,p)を用いてイオン化エネルギーおよび電子付着エネルギーを検討した。

結果と考察

図 1(a)に C_{3v} 構造で C-F の距離を関数としたポテンシャル曲線を示す。C-F=1.6 Å 付近で 11.2 eV の励起が起る。(b)は F-C-H の角度を関数としたポテンシャル曲線である。F-C-H=92° 付近で 11.1 eV の励起が起る。C-H 距離を関数としたポテンシャルでも C-H=1.24 Å 付近で 11.1 eV の励起エネルギーが得られている(図示していない)。これらの結合距離で求めた VUV スペクトルを合成すると Locht らの VUV スペクトルに似たものが得られる。明らかに基底状態の C_{3v} 構造では実測値を再現していないことから矢印で示した構造で励起が起ると推察される。詳細については当日報告する。

[1] G. Herzberg, "Molecular Spectra & Molecular Structure III" Van Nostrand 1966, p48.

[2] R. Locht, et al. Chem. Phys. **257**, 283 (2000).

[3] A. G. Suits et al., Annu. Rev. Phys. Chem. **57** 431 (2006).

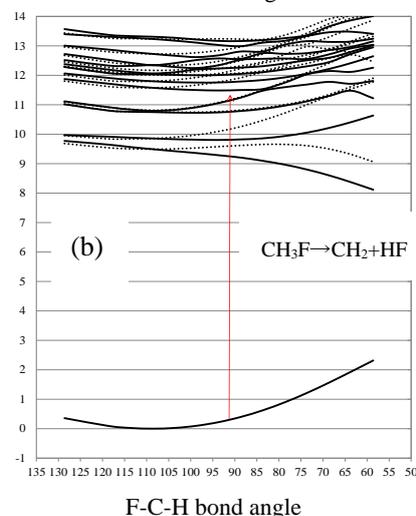
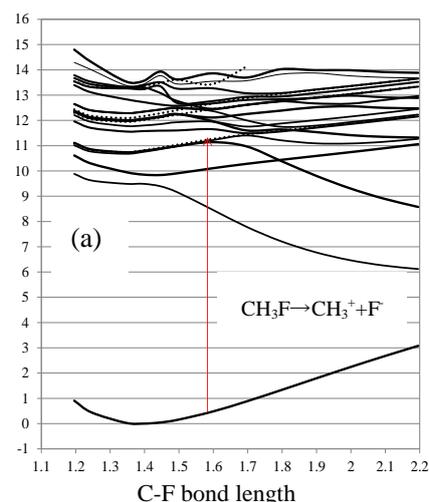


図 1(a) C-F を関数としたポテンシャル曲線
(b) F-C-H 角を関数としたポテンシャル曲線。