解説

フッ化メタンの超高压物性

High-Pressure Properties of Fluorinated Methanes

呉 有紅

Wu, Youhong

清水宏晏

Shimizu, Hiroyasu

It is known that fluorinated methanes CH_3F (HFC-41), CH_2F_2 (HFC-32), CHF_3 (HFC-23), CF_4 (FC-14) and CHF_2Cl (HCFC-22) have considerably more importance to mankind, which have been suggested as the potential replacements for chlorofluorocarbons (CFCs). This article reviews recent high-pressure Raman studies of CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CF_4 and CHF_2Cl , and high-pressure FT-IR study of CH_2F_2 . The pressure-induced phase transitions, the pressure dependence of molecular vibrations, the mode-Grüneisen parameters and the other characteristic behavior of these condensed molecules have been presented and discussed.

[fluorinated methanes, Raman scattering, FT-IR, phase transition, molecular crystal, mode-Grüneisen parameter, Fermi resonance, LO-TO splitting, transition dipole-transition dipole interaction, covalent-bond, ionic-bond]

1. はじめに

二酸化炭素、フロンガス等に起因する地球温暖化、オゾン層破壊等の地球環境問題は今や人類にとって生死存否の重要課題となっている。周知の通り、特定フロン類 (CFCs: chlorofluorocarbons) はその化学的安定性と優れた熱力学的特性のため、冷媒、作動流体、エアゾル噴霧剤、発泡剤、洗浄剤、薫蒸剤等として広く使用され、長年現代社会に大きく貢献してきた。しかし、CFCsの大量放出はオゾン層破壊、地球温暖化等をもたらした[1]、人類に悪い影響を与えるため、CFCsの1996年全廃は国際的に合意された。従って、オゾン層破壊、地球温暖化等の影響のない無公害フロンの代替物の研究開発が緊急課題である。メタンのフッ化物のHFCs (hydrochlorofluorocarbons)、特に、オゾン層を破壊する塩素原子Clを含まないHFCs (hydrofluorocarbons) 及びそれらの混合物はCFCsに近い性質を持ちながら、オゾン層破壊と地球温暖化指数が小さいことから特定フロンガスの有望な代替物として最も注目され[2]、これらの物質の広い圧力・温度範囲での物理的、化学的性質の解明は急務である。

本稿では、最近著者らのフッ化メタン系分子性物質の CH_3F (HFC-41) [3]、 CH_2F_2 (HFC-32) [4]、 CHF_3 (HFC-23) [5]、 CF_4 (FC-14) [6、7] と CHF_2Cl (HCFC-22) [5] に関

する室温・超高压ラマンスペクトルと CH_2F_2 に関する室温・超高压FT-IRスペクトル[8]の研究結果について述べ、これらの物質の圧力誘起の相転移、凝縮分子の特性等を解説する。

2. 圧力誘起の相転移

これらのフッ化メタン系分子性物質は室温・常圧下では気体であり、それらの沸点と融点は極めて低い。しかし、室温・高压下ではこれらは次第に液体を経て固体になり、複数の固相を有することも有り得る。著者らは CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CF_4 と CHF_2Cl の超高压ラマン散乱測定を室温においてそれぞれ約12、29、10、18と15 GPa (1 GPa=1万気圧) まで行い、これらがすべて大きな液体-固体相転移圧力を有することが分かった。

CH_3F :	— 2.75 — 3.63 GPa —
	(Liquid) (I) (II)
CH_2F_2 :	— 2.63 — 3.82 — 5.90 — 8.20 GPa —
	(Liquid) (I) (II) (III) (IV)
CHF_3 :	— 2.46 GPa —
	(Liquid) (Solid)
CF_4 :	— 1.90 — 2.68 — 3.51 GPa —
	(Liquid) (I) (II) (III)
CHF_2Cl :	— 3.49 GPa —
	(Liquid) (Solid)

〒501-11 岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部電子情報工学科

Department of Electronics, Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-11

Fig. 1. Pressure dependence of ν_1 , $\nu_3+\nu_4+\nu_5$ and $2\nu_8$ infrared frequencies (cm^{-1}) of CH_2F_2 at 300 K. Vertical dotted lines indicate the liquid-solid phase I, phase I-phase II, phase II-phase III and phase III-phase IV transition points at 2.63, 3.82, 5.90 and 8.20 GPa, respectively [8].

CH_2F_2 の固相III—固相IVの相転移を除き、これらの分子性物質の相転移はすべて偏光顕微鏡下での観測とラマンスペクトルの変化より同定した。 CH_2F_2 の固相III—固相IVの相転移は偏光顕微鏡下では観測できず、FT-IRスペクトルにおける ν_1 、 $\nu_3+\nu_4+\nu_5$ と $2\nu_8$ モードのピーク数及び ν_{TO} と ν_{LO} モードの赤外吸収強度の著しい変化より同定した[4、8]。Fig. 1には CH_2F_2 の ν_1 、 $\nu_3+\nu_4+\nu_5$ と $2\nu_8$ モードの赤外周波数の圧力依存性を示す。また、ラマンスペクトルの半値幅の圧力依存性から複数の固相を有する CH_3F 、 CH_2F_2 と CF_4 の固体I相は回転無秩序な相で、その他の相は回転秩序な相であると考えられる[3、4、6-8]。

3. CH伸縮振動 ν_1 モードの圧力依存性

分子振動モードの周波数はその非調和性のために、圧力、温度或いはその他の力場によって変化される。一般に、分子間の反発力は分子振動モードの周波数を高周波数側（正）に、分散力、双極子相互作用或いは水素結合等の引力は逆に低周波数側（負）にシフトさせる[9-11]。液体 CH_3F の ν_1 モードを除き（これについては後で議論する）、これらのフッ化メタンの分子内基準振動モードの周波数はすべて正の圧力依存性を示

す。特に、CH伸縮振動 ν_1 モードの周波数は他の分子内基準振動モードに比べ、大きな圧力依存性を示す。これはCH結合が他の結合より弱いことを意味する。よく知られているように、メタン CH_4 はCH共有結合を有する正四面体分子である。

ここでCH共有結合はC原子の sp^3 混成軌道によって形成される。第一近似として、メタンのハロゲン化物もCX（X=H、F、Cl等）共有結合を有する正四面体分子と見なすことができる。 CH_4 のCH共有結合と同様に、これらのCX共有結合もC原子の sp^3 混成軌道によって形成される。しかし、フッ素原子Fの大きな電気陰性度のために、CF結合は純粋な共有結合ではなく約43%のイオン性がある[12]。そのため、CF結合を有するフッ化メタンの真の分子構造は共有結合とイオン結合との混成共鳴構造であると考えられる。例えば、 CHF_3 の真の分子構造は次のような分子構造間の混成共鳴構造と考えられる[5、7、12、13]。

Table 1. Double-bond character of CF bonds in fluoromethanes.^a

Molecular Formula	C-F bond Distance (Å)	Double-bond Character (%)
CH_3F	1.385	0
CHF_2Cl	1.36	8
CH_2F_2	1.358	8
CHF_3	1.332	15
CF_4	1.325	19

^a Ref. [5].

その結果、 CHF_3 のCF結合は部分的二重結合性を示す。実際に、Table 1に見られるように、 CHF_2Cl 、 CH_2F_2 、 CHF_3 と CF_4 のCF結合の長さは CH_3F のそれよりもずっと大きい。もし CH_3F のCF結合を標準なCF—重結合とすると、

Fig. 2. Comparison of the pressure dependence of CH stretching ν_1 modes for CH_3F , CH_2F_2 , CHF_2Cl and CHF_3 at 300 K. The order of the slopes $d\nu/dP$ of CH stretching ν_1 modes is $\text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_2\text{F}_2 \sim \text{CHF}_2\text{Cl} < \text{CHF}_3$ [3].

CHF_2Cl 、 CH_2F_2 、 CHF_3 と CF_4 のCF結合にはそれぞれ約8%、8%、15%と19%の二重結合性がある。このことは複数のF原子を有するフッ化メタンにおいて、CF結合の部分的二重結合性は同じC原子と結合する他のCF結合の部分的イオン性によって誘起されることを意味する。また、このCF結合の部分的二重結合性はフッ化メタンに含まれているF原子の数が多いほど大きい。Ila[14]も CH_3F 、 CH_2F_2 と CHF_3 系列のab initio 分子軌道計算を行い、CF結合の sp^2 軌道性は CH_3F 、 CH_2F_2 と CHF_3 の順に増加するが、 sp^3 軌道性は逆に減少し、故に、CF結合の部分的二重結合性は CH_3F 、 CH_2F_2 と CHF_3 の順に増加することを指摘した。従って、これらのフッ化メタン分子のCH結合は同じC原子と結合する強いCF結合によって弱められ、圧縮されやすいため、 ν_1 モードは大きな圧力依存性を示すと考えられる。また、CF結合の部分的二重結合性は CH_3F 、 CH_2F_2 と CHF_3 の順に増加するため、これらの分子のCH伸縮振動 ν_1 モードの圧力勾配 $d\nu/dP$ は $\text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_2\text{F}_2 (\sim \text{CHF}_2\text{Cl}) < \text{CHF}_3$ のようになると予測される。

Fig. 2には CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHF_2Cl と CHF_3 のCH伸縮振動 ν_1 モードの圧力依存性を示す。 CH_2F_2 と CHF_2Cl のCH伸縮振動 ν_1 モードはほとんど同じ圧力依存性を示すが、 CHF_3 のCH伸縮振動 ν_1 モードはこれらよりも大きな圧力依存性を示し、我々の予測とよく一致する。しかし、 CH_3F のCH伸縮振動 ν_1 モードも CH_2F_2 と CHF_2Cl のそれらに近い圧力依

存性を示す。これは後述のように、 CH_3F のCH伸縮振動 ν_1 モードは $2\nu_2$ モードとのフェルミ共鳴によって振動されたためであると考えられる[3]。

Fig. 3. Correlation between mode-Grüneisen parameters and Raman frequencies for some condensed halogenated methanes [16].

4. モード・グリュナイゼン・パラメータ

モード・グリュナイゼン・パラメータ γ_i は次のように定義される。

$$\gamma_i = \frac{1}{\beta} \frac{d \ln \nu_i}{dP} \quad (1)$$

ここで ν_i はモードの周波数、 P は圧力、 β は圧縮率である。調和振動子の理想近似では、化学結合の力定数は圧縮によって変化されないため、 γ_i はゼロである。しかし、実際の結晶では化学結合の力定数は圧縮によって変化するため、 γ_i はゼロではない。これを最もシンプルに記述したのは全てのモードの γ_i を同じ値で表すグリュナイゼンの近似である。Zallenら[15]はグリュナイゼンの近似において、 $\log(d \ln \nu_i / dP)$ を $\log \nu_i$ の関数としてプロットすると全てのモードのポイントは水平或いは水平に近い線上にあるが、分子性結晶の場合ではこれが成立しないことを指摘した。即ち、分子性結晶の格子振動モードのグリュナイゼン・パラメータ γ_{ext} は一定で、分子内振動モードのグリュナイゼン・パラ

メータ γ_{int} はそのモードの周波数の-2乗に比例する。

$$\gamma_{\text{int}} \sim \nu_i^{-2} \quad (2)$$

Fig. 4. Pressure dependence of intramolecular Raman frequencies (cm^{-1}) of CH_3F at 300 K. Vertical dotted lines indicate the liquid to solid phase I and phase I to phase II transition points at 2.75 and 3.63 GPa, respectively [3].

Fig. 3には数多くの凝縮ハロゲン化メタンの $\log(\text{dln}\nu_i/\text{dP})$ を $\log\nu_i$ の関数としてプロットした。これらの凝縮ハロゲン化メタンの格子振動モードのグリュナイゼン・パラメータは大きな値を持つが、周波数にはほとんど依存しない。これに対して、分子内振動モードのグリュナイゼン・パラメータは周波数に敏感に反応し、Zallenらのモデル： $\gamma_{\text{int}} \sim \nu_i^{-2}$ に近似的に従う。しかし、フッ化メタンの CH_2F_2 、 CHF_2Cl と CHF_3 の CH 伸縮振動モード ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) のグリュナイゼン・パラメータは $\gamma_{\text{int}} \sim \nu_i^{-2}$ よりも大きな値を持つ。これは前述のように、複数個のF原子を有するフッ化メタンにおいて、CH結合は強いCF結合によって弱められ、圧縮しやすいためであると考えられる [16]。

5. LO-T0分裂

前述のように、フッ素原子Fの大きな電気陰性度のため、フッ化メタン系分子性物質は共有結合とイオン結合を内包し、大きな双極子モーメントを有する。従って、フッ化メタン系分子性物質の凝縮相において、

分子間或いは分子振動間に強い双極子-双極子或いは転移双極子(TD)-転移双極子(TD)相互作用が存在し得る。これらの強い双極子相互作用は凝縮相における分極分子の配向的秩序状態を誘起し、分子振動を縦波光学モード(LO)と横波光学モード(TO)に分裂させる[10]。この場合、LOとTOモードの周波数の差 $\delta\nu$ は

Fig. 5. Pressure dependence of ν_{TO} and ν_{LO} Raman frequencies (cm^{-1}) of CH_2F_2 at 300 K. Vertical dotted lines indicate the liquid-solid phase I, phase I-phase II, phase II-phase III and phase III-phase IV transition points at 2.63, 3.82, 5.90 and 8.20 GPa, respectively [4].

$$\delta\nu \propto (\partial\mu/\partial q)^2 \quad (3)$$

であり、分子振動の赤外吸収強度に比例する。実際に、このLO-T0分裂は高压固体の CH_3F の ν_5 モード[3]、高压液体と固体の CH_2Cl_2 分子の ν_6 モード[4、8]、低温液体と固体の CF_4 分子の ν_3 モード[6、7、17]、高压固体の CHF_2Cl の ν_3 モード[7]等に観測され、LOとTOモードの周波数差はかなり大きい。Fig. 4には CH_3F の分子振動モードのラマン周波数の圧力依存性を、Fig. 5には CH_2Cl_2 の ν_{TO} と ν_{LO} モードのラマン周波数の圧力依存性を示す。

また、強い双極子相互作用が凝縮相における分極分子の分子振動の周波数を負にシフトさせることもあり得る[10]。この場合、分子振動の周波数シフト $\Delta\nu$ は次のようになる。

$$\Delta\nu \propto -\mu \cdot \partial\mu/\partial q \quad (4)$$

CH₃Fの液相において、 ν_2 モードの周波数は $-2.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ という大きな負の圧力依存性を示すのはこの双極子相互作用によると考えられる。しかし、これらの双極子相互作用は圧力の増加と共に次第に増大した反発力に打ち消され、CH₃Fの ν_2 モードの周波数は二つの固相では小さな正の圧力依存性を示す[Fig. 4]。

Fig. 6. Raman spectra of CH₃F in the CH stretching vibrational region ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) at various pressures and 300 K. The phase transitions from liquid to solid phase I and phase I to phase II occur at about 2.75 and 3.63 GPa, respectively [3].

6. CH₃Fの $\nu_1(A_1)$ と $2\nu_5(A_1)$ モード間のフェルミ共鳴

フェルミ共鳴は同じ対称性を有する二つの分子振動モード ν_a と ν_b が近いエネルギー準位にあって、非調和的摂動を受けて生じる。その結果、二つの分子振動モードのエネルギー準位を変化させ、 ν_a 、 ν_b と違った周波数 ν_+ 、 ν_- として観測される。この場合、二つの分子振動モードの振動周波数の差、 $\delta = \nu_+ - \nu_-$ 、とそれらの非摂動周波数の差、 $\Delta = \nu_a - \nu_b$ 、との間には次のような関係がある[10, 18]。

$$\delta^2 = \Delta^2 + 4W^2 \quad (5)$$

$$\nu_+ + \nu_- = \nu_a + \nu_b \quad (6)$$

ここで、 W はフェルミ共鳴定数である。

一般に、CH₃FのCH伸縮振動の高周波数領域(~ 3000

cm^{-1})に二つの分子内基準振動モード $\nu_1(A_1)$ と $\nu_4(E)$ しか存在しない。しかし、Fig. 6に見られるようにCH₃Fの液相のラマンスペクトルには三つのバンドがこの領域に観測された。高周波数側の弱いバンドはCH逆伸縮振動 $\nu_4(E)$ モードで、低周波数側の二つの強いバンド $\nu_-(A_1)$ と $\nu_+(A_1)$ は同じ対称性を有する $\nu_1(A_1)$ と $2\nu_5(A_1)$ モードとのフェルミ共鳴によるものと考えられる[3]。このフェルミ共鳴は常圧下でのCH₃Fのラマンと赤外スペクトルにも観測されている[19-22]。更に、固相IIにおいて、 $\nu_-(A_1)$ と $\nu_+(A_1)$ モードの間にもう一つの弱いバンドが現れた(矢印で示されている)。これも同じ対称性を有する $\nu_4(E)$ と $2\nu_5(E)$ モードとのフェルミ共鳴によるものと考えられるが、そのラマン強度が非常に弱いため、我々は $\nu_1(A_1)$ と $2\nu_5(A_1)$ モードとのフェルミ共鳴だけについて議論する。

Fig. 7. Pressure dependence of the W , Δ and δ between the $\nu_1(A_1)$ and $2\nu_5(A_1)$ modes for liquid and solid CH₃F [3].

ここで、 $\delta = \nu_+ - \nu_-$ は観測された ν_+ と ν_- モードのラマン周波数から直接得られ、 $2\nu_5(A_1)$ の値は測定された ν_5 モードのラマン周波数の値を二倍して得られる(ただし、 ν_5 モードの非調和性を無視する)。このように、式(5)と(6)から直ちに Δ と W が得られる。Fig. 7には δ 、 Δ と W の圧力依存性を示す。 Δ は圧力にほとんど依存しないが、各相転移点において著しく変化する。これに対して、 δ は圧力と共に増加し、各相転移点においても少し上へジャンプする。また、フェルミ共鳴定数 W も圧力と共に増加する。

7. まとめ

特定フロンガスの代替物として有望なフッ化メタン系分子性物質の CHF_3 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CF_4 と CHF_2Cl の室温・超高压ラマンスペクトルと CH_2F_2 の室温・超高压FT-IRスペクトルの研究結果を総合的にレビューし、これらの分子性物質の圧力誘起の相転移、分子振動モードの圧力依存性、モード・グリュナイゼン・パラメータ、 I_0 - T_0 分裂、フェルミ共鳴等を考察した。

謝辞

CH_2F_2 の超高压FT-IRスペクトルに関する部分は通産省工業技術院物質工学工業技術研究所の青木勝敏氏らのグループとの共同研究によるものである。著者の一人呉有紅は文部省の国費留学生で、その経済的援助に深く感謝する。

参考文献

- [1] J.M.Mario, F.S. Rowland: *Nature*, **249**, 810-812 (1974), "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine and atomic-catalysed destruction of ozone."
- [2] T.V.Pieter, C.W.Culbertson, R.S.oremland: *Nature*, **369**, 729-731 (1994), "Degradation of trifluoroacetate in oxic and anoxic sediments."
- [3] Y.H.Wu, H.Shimizu: *J.Chem.Phys.* **102**, 1157-1163 (1995), "High-pressure Raman study of liquid and crystalline CH_3F up to 12 GPa."
- [4] Y.H.Wu, M.Onomichi, S.Sasaki, H.Shimizu: *J.Phys.Soc. Jpn.* **63**, 934-940 (1994), "High-pressure Raman study of liquid and crystalline CH_2F_2 up to 29 GPa."
- [5] Y.H.Wu, M.Onomichi, S.Sasaki, H.Shimizu: *J.Raman Spectrosc.* **24**, 845-849 (1993), "High-pressure Raman study of liquid and crystalline CHF_2Cl and CHF_3 ."
- [6] S.Sasaki, Y.Ikeda, H.Shimizu, *J.Phys.Soc.Jpn.* **60**, 1560-1564 (1991), "High-pressure Raman study of carbon tetrafluoride up to 8 GPa."
- [7] Y.H.Wu: *High-pressure properties of dense methane and its some halogen derivatives*, Ph.D thesis, Gifu Univ. (1995).
- [8] Y.H.Wu, S.Sasaki, H.Shimizu, M.Sakashita, H.Yamawaki, K.Aoki: *J.Phys.Soc.Jpn.* **64**, 1038-1039 (1995), "High-pressure FT-IR spectra of liquid and crystalline CH_2F_2 up to 13 GPa."
- [9] A.M.Benson, H.G.Drickamer: *J.Chem.Phys.* **27**, 1164-1174 (1957), "Stretching vibrations in condensed systems: especially bonds containing hydrogen."
- [10] W.Schindler, T.W.Zerda, J.Jonas: *J.Chem.Phys.* **81**, 4306-4313 (1984), "High pressure Raman study of intermolecular interactions and Fermi resonance in liquid ethylene carbonate."
- [11] H.Shimizu, Y.Nakamichi, S.Sasaki: *J.Chem.Phys.* **95**, 2036-2040 (1991), "Pressure-induced phase transition in solid hydrogen sulfide at 11 GPa."
- [12] L.Pauling: *The nature of the chemical bond*, (3ed Ed.), p.314. Cornell Univ. Press, N.Y. (1960).
- [13] S.N.Ghosh, R.Trambarulo, W.Gordy: *J.Chem.Phys.* **20**, 605-607 (1952), "Microwave spectra and molecular structures of fluorofrom, chloroform and methyl chloroform."
- [14] T.K.Ha: *J.Mol.Structure*, **11**, 179-183 (1972), "On the partial double-bond character of the C-F bond in CH_3F , CH_2F_2 and CHF_3 : *ab initio* result."
- [15] R.Zallen: *Phys.Rev.* **B9**, 4485-4496, (1974), "Pressure-Raman effects and vibrational scaling laws in molecular crystals: S_8 and As_2S_3 ."
- [16] Y.H.Wu, M.Onomichi, S.Sasaki, H.Shimizu: *J.Phys.Soc. Jpn.* **63**, 2447-2448 (1994), "Mode-Grüneisen parameters of molecular crystals and their pressure dependence: some halogenated methanes."
- [17] M.Gilbert, M.Drifford: *J.Chem.Phys.* **66**, 3205-3214 (1977), "The Raman spectra of liquid and plastic CF_4 and transition dipole-transition dipole interaction."
- [18] H.Shimizu: *Phys.Rev.* **B32**, 4120-4125, (1985), "Pressure-tuning resonance between the vibron and the libron in CH_2Br_2 and CD_2Br_2 molecular solids."
- [19] G.M.Barrow, D.C.Mckean: *Proc.Roy.Soc.London* **A213**, 27-41 (1952), "The intensities of absorption bands in the methyl halides."
- [20] J.H.Newton, W.B.Person: *J.Chem.Phys.* **64**, 3036-3049 (1976), "Dipole moment derivatives and infrared intensities. II. Polar tensors in methyl halide molecules."
- [21] T.H.Chao, D.F.Eggers: *J.Chem.Phys.* **66**, 970-975 (1977), "The infrared and Raman spectra of CH_3F and CD_3F : crystal structure inferences."
- [22] J.L.Duncan, D.C.McKean, K.Speirs: *Mol.Phys.* **24**, 553-565 (1972), "The infrared spectrum of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ and the general harmonic force field of methyl fluoride."

[1995年3月6日 受理]