

CF₂HCl 二量体のマトリックス単離赤外分光

(産総研) 伊藤文之

【序】CF₂HCl (以下 F-22) は赤外多光子解離過程による ¹³C 同位体分離の標的分子として多くの研究が行われてきた。分離効率向上のため冷却ビーム中での実験も行われているが、分子の会合に伴うスペクトルのシフトで却って効率低下が生じる可能性も指摘されている¹⁾。F-22 の会合体の構造および赤外スペクトルについては、実験・理論両面で報告例がない。

本研究では、マトリックス単離法を用いて(CF₂HCl)₂ を生成し、その赤外スペクトルを観測した。得られたスペクトルを量子化学計算の結果と比較することで、二量体の構造について議論することにした。

【実験】F-22 と希ガス (Ar、Xe) の予混合試料をステンレス容器中で調製し、パルスバルブを介して冷却 CsI 基板上に吹き付けた。マトリックス中に単離した単量体・二量体の吸収スペクトルを JASCO FT/IR-6100 で測定した。分解能は 0.5 cm⁻¹、積算は 600 回程度に設定した。試料の混合比、アニーリング温度を変化させスペクトルの変化を観測した。

【計算】(CF₂HCl)₂ の安定異性体の構造を検討するために、密度汎関数法による構造最適化・振動計算を行った。汎関数として B3LYP および B971 を用い、図 1 に示す 3 個の構造について計算を行った。三番目の初期構造については、中性子線による固体構造解析の結果を参照した²⁾。

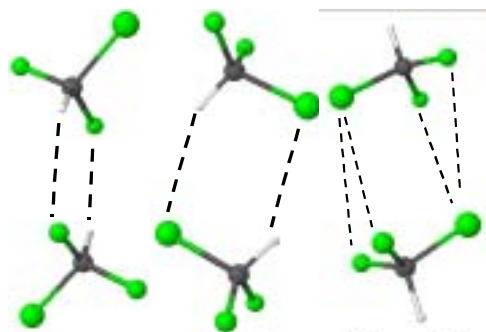


図 1 検討した 3 種類の(CF₂HCl)₂ 異性体
左から HT(F-H)、HT(Cl-H)、HT(Cl-2F)と
する。

【結果と考察】図 2 に Ar マトリックス中でのスペクトルを示す。個々の振動バンドはサイト効果により 2 つに分裂しており、30K までのアニーリングで分裂の様子は変化しなかった。一方、Xe マトリックス中では分裂は観測されなかった。サイト効果による分裂は二量体の帰属において障害となるため、以後の議論には Xe 中でのスペクトルを用いることにした。

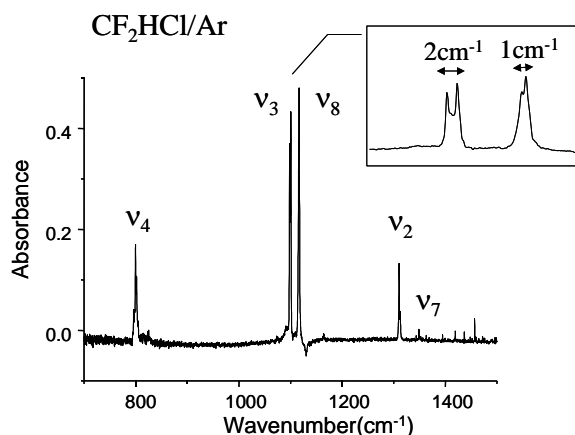


図 2 Ar 中の F-22 のスペクトル

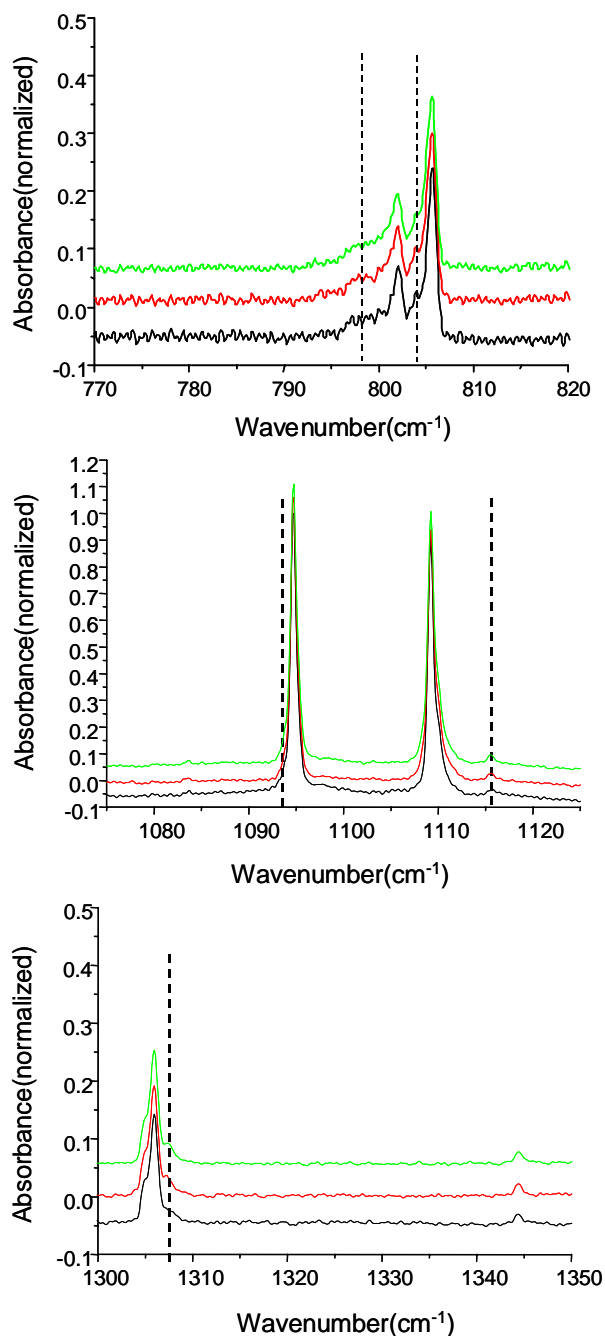


図3 Xe中のF-22のスペクトル

濃度変化に伴う吸収の変化(図3)から、クラスタの吸収ピーク(破線)を帰属した。表1に各バンドの単量体からのシフトを示す。

量子化学計算の結果、B971/6-311++G(3df,3pd)レベルでは図1の3個がいずれも安定異性体として得られ、安定性は

$HT(Cl-H) > HT(F-H) > HT(Cl-2F)$ の順であった。一方、B3LYPを用いた計算では分散力を取り込めなかったためかHT(Cl-2F)はboundしなかった。

観測された波数シフトと計算結果の比較を表1にまとめた。強い吸収は最安定のHT(Cl-H)異性体に帰属できることがわかる。

【参考】1) Tech. Phys. 50, 846 (2005). 2) Mol. Phys. 90, 29 (1997).

	$\Delta\nu(\text{obs.})$	$\Delta\nu(\text{calc})$ HT(Cl-H)	$\Delta\nu(\text{calc.})$ HT(F-H)	$\Delta\nu(\text{calc.})$ HT(Cl-2F)
ν_4	-2	-7	-2	-1
ν_3	-1	+1	-13	+8
ν_8	+6	+12	0	+3
ν_2	+2	+2	+5	+2

表1 観測された波数シフトと計算の比較