

【序】 近年、クラスターの研究が盛んに行なわれている。しかし、クラスター内の分子間結合は弱く、その存在量も一般にあまり多くないので、構造決定は難しい。そこで、我々は超音速分子線と低温マトリックス単離赤外分光法を用いて、クラスター構造の決定を試みてきた。超音速分子線をマトリックス単離することによって、クラスターを低温で十分に蓄えることができるので、通常のFT-IRによる赤外吸収スペクトルの観測が可能になる。その結果、全波数領域の測定ができるので、様々な振動モードについての情報を併せて解析することが可能となり、構造決定を容易にすると考えられる。

これまでに、我々は超音速分子線とマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算とを組み合わせることによって、フッ化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチルのクラスター構造を研究してきた^{1,2,3)}。本研究では、塩化メチルのクラスター構造を決定し、ハロゲン原子の違いによるクラスター構造への影響を調べることを目的とする。

【方法】 ターボ分子ポンプと油回転ポンプを使って、測定室を約 10^{-5} Pa の真空とした。循環式ヘリウム冷凍機を用いて約 10 K まで冷却した CsI 板に、塩化メチル (CH_3Cl) とアルゴン (Ar) の混合気体を吹き付けて、マトリックス単離試料を作成した。吹き付けノズルには内径 50 μm のパルスノズルを用い、パルス間隔 0.5 Hz、パルス幅 30 ms で吹き付けた。試料濃度は $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Ar}=1/500$ から $1/8000$ 、押し圧は 0.3 気圧から 2 気圧の間で変化させ、赤外吸収強度の濃度依存性と圧力依存性から、クラスターのバンドの帰属を行なった。赤外吸収スペクトルの測定にはフーリエ変換型赤外分光光度計 (JIR-WINSPEC50、日本電子) を用い、分解能は 0.5 cm^{-1} 、積算回数は 64 回で行った。また、Gaussian 98 プログラムの量子化学計算を用いて構造最適化計算とその構造での振動数計算を行ない、実験結果と比較した。

【結果と考察】 図 1 に Ar マトリックス単離された塩化メチルの赤外吸収スペクトルを示す。試料濃度は $1/2000$ 、押し圧は 1 気圧である。 $\nu_1 \sim \nu_6$ で示したバンドは塩化メチルの基準振動モードを表す。それ以外にも結合音や倍音も観測された。クラスターのバンドは単量体の基準振動バンドの近くに観測されると考えられる。C-Cl 伸縮振動バンド (ν_3) の領域を拡大して図 2 に示す。濃度を $1/2000$ に固定にして、押し圧を 0.3 から 2 気圧まで変化させたときに、ピークの相対強度に変化が見られた。押し圧が 0.3 気圧では、単量体のバンドがはっきりと観測された。722、716 cm^{-1} に観測された 2 本のピークはそれぞれ $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ と $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ の C-Cl 伸縮振動である。押し圧を上げるにしたがって、新たに 718、715、712 cm^{-1} にバンドが観測された。これらは強

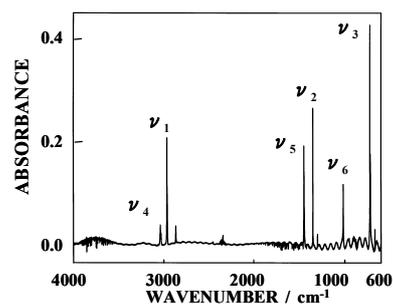


図 1 塩化メチルの赤外吸収スペクトル

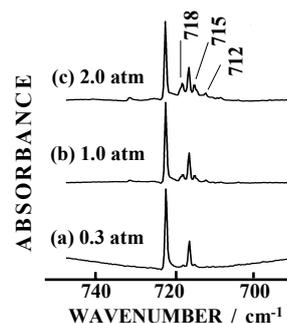


図 2 圧力依存性 (C-Cl 伸縮振動領域)

度比が約 9:6:1 であることから、それぞれを $\text{CH}_3^{35}\text{Cl} \cdots \text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3^{35}\text{Cl} \cdots \text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3^{37}\text{Cl} \cdots \text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ に帰属した。その他の振動モードでの圧力依存性の解析結果を図 3 に示す。C-Cl 伸縮振動モード以外では二量体の同位体のピークをはっきりと区別することはできなかった。しかし、各振動モードで D と示したピークは C-Cl 伸縮に観測されたバンドと同様の圧力依存性を示したので二量体に帰属した。

DFT/B3LYP/6-31G* レベルで行なった量子化学計算の結果では、図 4(a) で示した二量体構造が最適化構造であった。この構造について振動数計算を行ない、単量体の振動数計算との差を実験値と比較した(表 1)。実験値は二量体の計算値とほぼ一致することがわかった。

これまでに決定したハロゲン化メチルの構造には二つの可能性がある(図 4)。ひとつは分子が逆向きに平行に並んだ anti-Parallel 構造、もうひとつは分子が T 型に並んだ T-Shaped 構造である。エネルギー的には anti-Parallel 構造の方が安定である。今回用いた研究方法によると、フッ化メチルおよび塩化メチルでは、anti-Parallel 構造のみが存在することがわかった。フッ化メチル二量体については、赤外ディプレッション分光による研究から anti-Parallel 構造であるという報告があり、この結果は我々の結果と一致している⁴⁾。臭化メチルおよびヨウ化メチルでは anti-Parallel 構造と T-Shaped 構造の 2 種類の異性体が存在することがわかった。ヨウ化メチルでは、クラスターの光反応でヨウ素分子が生成することが知られており、ヨウ素原子どうしが接近した T-Shaped 構造が存在しているためと考えられる⁵⁾。

以上の結果から、ハロゲン化メチルのクラスター構造は分子間の静電引力によって anti-Parallel 構造が安定になると考えられる。また、ハロゲン原子の原子番号が大きくなるにつれて分散力が有効に働くようになるので、臭化メチルおよびヨウ化メチルでは T-Shaped 構造も安定になると結論できる。

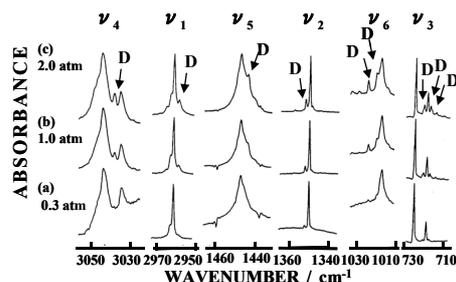


図 3 圧力依存性(全領域)

表 1 二量体の振動数(実験値と計算値)

Mode	Exp.	単量体からの差	
		Obs.	Calc. (強度)
ν_3	718	-4	-9 (57)
	722	0	
ν_6	1014	0	
	1017	3	2 (7)
	1021	7	9 (13)
ν_2	1349	0	
	1351	3	3 (31)
ν_5	1442	-3	-3 (7)
	1445	0	4 (11)
ν_1	2962	-2	
	2964	0	3 (44)
ν_4	3035	-5	
	3040	0	5 (13)

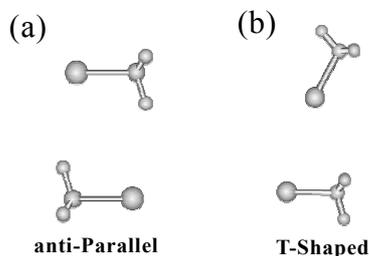


図 4 ハロゲン化メチルの二量体構造

- 1) F.Ito, T.Nakanaga, Y.Futami, S.Kudoh, M.Takayanagi, M.Nakata, *Chem.Phys.Lett.*, **343**, 185(2001).
- 2) Y.Futami, S.Kudoh, M.Takayanagi, M.Nakata, *Chem.Phys.Lett.*, **357**, 209(2002).
- 3) Y.Futami, S.Kudoh, M.Takayanagi, M.Nakata, 2003 年春季会., **4J5-11**, 477(2003).
- 4) M.Ehbercht, A.de Meijere, M.Stemmler, F.Huisken, *J.Chem.Phys.*, **97**, 3021(1992).
- 5) D.J.Donaldson, V.Vaida, *J.Chem.Phys.*, **87**, 2522(1987).