

クロロ酢酸水素アンモニウムの赤外スペクトルの線形と O-X...O (X = H or D) 水素結合系のポテンシャル
(富山大・理) ○加藤智樹, 神戸理恵, 寺島浩史, 金坂績

【序】モノクロロ酢酸水素アンモニウム $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ は 120K で相転移するが、その赤外スペクトルはディップが多数あり非常に複雑となっている。そこで、詳しいバンド解析を H 系、D 系について行い、O-X...O 系 (X = H or D) の O-X 伸縮やポテンシャル関数について検討することとした。また、相転移によるポテンシャル関数の変化についても検討した。なお、バンドの帰属は密度波関数法(DFM)による結果を参照し行った。

【実験】試料は市販のクロロ酢酸を、メタノールを用いて再結晶した後、ジエチルエーテルに溶解させ、その中へアンモニアガスを吹き込み得た。再結晶もメタノールから行った。D 系は重水より得た。IR スペクトルは Nujol Mull 法により、JASCO IR-810 及び閉サイクルヘリウム冷凍機を用いて $4000-400\text{cm}^{-1}$ 域の測定を行った。

【解析】スペクトル解析には実部・虚部カップリングを入れた線形応答関数を用いた。バンドパラメーターは最小二乗法により調整した。

【結果と考察】Fig.1 に $\text{ND}_4\text{D}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ の赤外スペクトルの温度変化を示す。450, 630cm^{-1} など高温側で 1 本のバンドが低温で 2 本に分裂しており、O-H...O 結合での対称心の消失があることがわかる。また低温域では、ディップを示すバンドが多数表れ、またその強度を増している。これより、変位形の相転移であることがわかった。

Fig.2 に $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ の低温(強誘電相)での $1800-600\text{cm}^{-1}$ 域の実測および計算スペクトルを示す。 870cm^{-1} のブロードで強いバンドは O-H...O asym.str. に帰属されるが、その半値幅は 250cm^{-1} で、 $1056, 917, 796, 708\text{cm}^{-1}$ にディップを示す。Fig.3 は D 系であるが、O-D...O asym.str. は 858cm^{-1} 、半値幅は 291cm^{-1} である。この系には 1180cm^{-1} にも半値幅 241cm^{-1} のバンドがあり、これも O

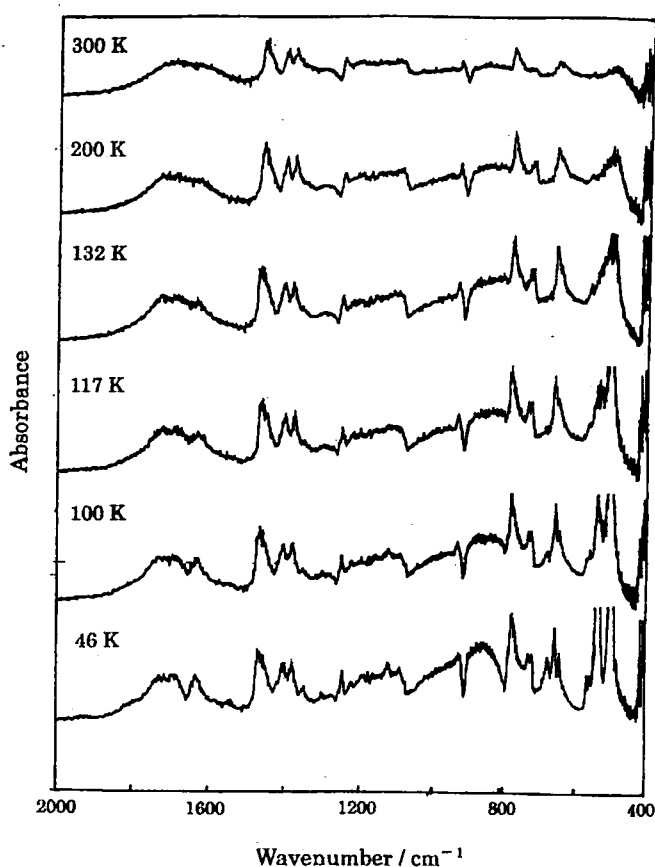


Fig.1 Infrared spectra of $\text{ND}_4\text{D}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$

-D...O asym.str.に帰属した。858 cm^{-1} のバンドは、1068, 918, 792, 706 cm^{-1} にディップがあり、これらはH系とよい対応を示した。1180 cm^{-1} のバンドは1170, 1262 cm^{-1} にディップを示す。

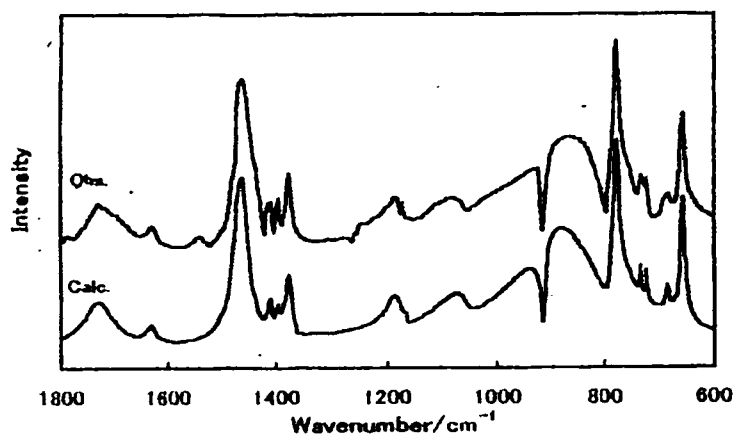


Fig.2. The infrared spectra of $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ at 50K

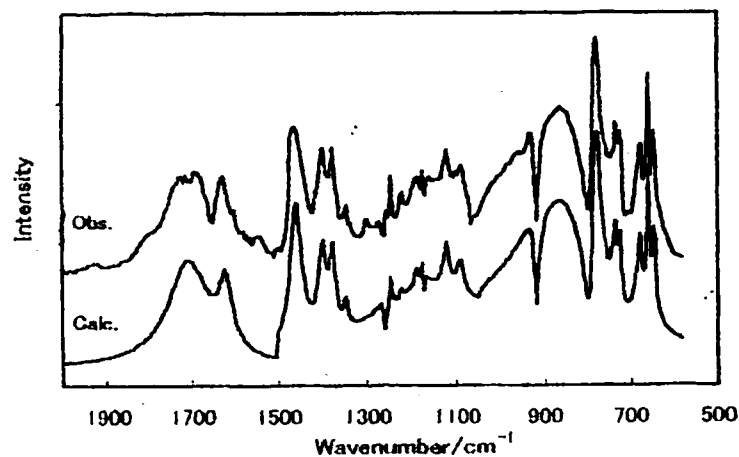


Fig.3. The infrared spectra of $\text{ND}_4\text{D}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ at 46K

る。すなわち、二極小ポテンシャルによるものではない。一方本系では714 cm^{-1} に対応したバンドは表れず、O-X str.は低温相と大きな変化はみられなかった。すなわちO-X...Oのポテンシャルは対称二極小でなく、対称心があることから、デスオーダー型の2サイト構造をとるといえる。

上記の結果を説明するため、O-X...O系のポテンシャルを求めた。非対称二極小ポテンシャルとして次式を用いた。

$$V = -1/2 f_1 x^2 + 1/2 f_2 x^4 + 1/2 f_3 x^3$$

Vを波数単位として、 $f_1 = 4.10 \times 10^4$, $f_2 = 2.72 \times 10^5$, $f_3 = 4.95 \times 10^4$ を得た。これにより、O-Xstr.はH系では862, 1644 cm^{-1} に、D系では852, 1210 cm^{-1} となり実測とよい一致を示している。なお、強度は十分な一致が得られなかった。

Fig. 1にみられるように、D系の高温相では低温相に比べ650 cm^{-1} 域の強度の増大が見られるが、メインピークは850 cm^{-1} とほぼ同じである。

855 cm^{-1} のO-D...O asym.str.の半値幅は397 cm^{-1} であり、1200 cm^{-1} もO-D...O asym.str.に帰属した。855 cm^{-1} のバンドは919 cm^{-1} にディップを示し、1200 cm^{-1} のバンドは1262 cm^{-1} にディップを示す。

DFMにより $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl}]^-$ の赤外スペクトルを計算したところ、714, 817 cm^{-1} に同程度の強度のO-H str.に帰属できるバンドがあるが、714 cm^{-1} は内部モードがO-H str.とカップルしたバンドとみなせる。