

分子軌道法によるフルオロホルム(CHF_3)の蒸気圧同位体効果の解明

Vapor pressure isotope effects in fluoroform studied by molecular orbital method

*三留良太、柳瀬聡、大井隆夫

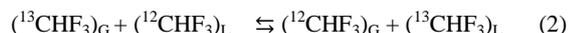
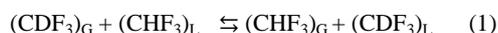
上智大・理工

分子軌道計算により、実験で観測されている CHF_3 の蒸気圧同位体効果の理論的な解明を試みた。その結果、同位体効果の温度依存性の再現には至っていないが、その定性的な再現には成功した。

キーワード：フルオロフォルム、蒸気圧同位体効果、分子軌道法

【目的】気液平衡にあるフルオロホルム(CHF_3)の液相と気相では、 H/D 、 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ の比が異なり、135~200 K で、 ^{13}C は気相に、D は液相にそれぞれ選択的に分別されることが知られている¹⁾。これを CHF_3 の蒸気圧同位体効果という。本研究では、Gaussian プログラムを用いて分子軌道計算を行い、実験で観測されている CHF_3 の蒸気圧同位体効果を理論的に解明することを目的とした。

【実験】 CHF_3 の H/D と $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ の蒸気圧同位体効果の大きさは、(1)、(2)式の同位体交換反応の平衡定数 K_{H} と K_{C} の1からの偏差として与えられる²⁾。



これらの式で G、L はそれぞれ気相、液相を示す。 K_{H} と K_{C} はそれぞれ液相、気相の H/D と $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ の換算分配関数比 (rpfr) の比として与えられる。気相のモデルとして CHF_3 単量体を、液相のモデルとして CHF_3 クラスタ中の周りを他の CHF_3 分子で囲まれた CHF_3 分子を用いた。rpfr と平衡定数を計算して同位体効果を調べるため、 CHF_3 分子とそのクラスター (CHF_3)_n の構造を最適化し振動解析を行った。振動解析により、得られた振動数は rpfr の計算に使用した。理論レベルは MPW1PW91/6-31++G(d)で行った。

【結果と考察】 CHF_3 は、CH 伸縮運動の振動数が凝縮においてブルーシフトすることが実験的に観測されており、ダイマーを使った計算により説明されている。その原因は一方の CHF_3 分子の F から、もう一方 CHF_3 分子への電荷密度の移動である。今回の結果では、モノマーでは CH 伸縮運動の振動数は 3099 cm^{-1} で、クラスターでは $3114 \sim 3131 \text{ cm}^{-1}$ であり、大きなクラスターでもブルーシフトが起こることが計算で示された。

液体の CHF_3 のモデルとして使ったクラスターにおける他の CHF_3 分子に囲まれた CHF_3 分子を Fig. 1 に示した。Fig. 1 において囲まれた CHF_3 分子は H が3つの CH-F 相互作用、3つの F がそれぞれ一本ずつの CH-F 相互作用を持つ。 CHF_3 クラスタに関して K_{H} 、 K_{C} を求めた。その結果、 K_{H} の値は1より大きくなり、 K_{C} の値は1より小さくなった。これは実験結果と定性的に一致している。大きなクラスターほど平衡定数が実験値に近づいており、より大きなクラスターで計算を行えば、より実験に近いデータが得られる可能性がある。また、平衡定数の温度依存性に関して実験結果と比較しプロットした結果、相互作用の数が多きデータを温度が低い方に相互作用の数が少ないデータを温度が高い方にすることで K_{H} の温度依存性のある程度再現出来た。 K_{C} の温度依存性に関してはまだ再現に至っていない。

また、平衡定数の温度依存性に関して実験結果と比較しプロットした結果、相互作用の数が多きデータを温度が低い方に相互作用の数が少ないデータを温度が高い方にすることで K_{H} の温度依存性のある程度再現出来た。 K_{C} の温度依存性に関してはまだ再現に至っていない。

[1] A. Popowicz, T. Oi, J. Shulman, T. Ishida, *J. Chem. Phys.* **76**, 3732 (1982)

[2] J. Bigeleisen, M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.* **15**, 261 (1947)

Ryouta Mitome, Satoshi Yanase, Takao Oi

Sophia Univ., Science and Technology Lab.

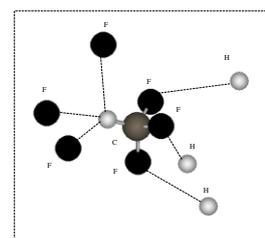


Fig. 1 囲まれた CHF_3 分子

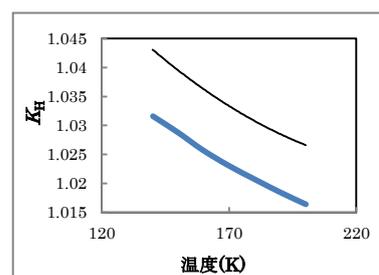


Fig. 2 K_{H} の温度依