

○都築誠二、内丸忠文、三上益弘、浦田新吾
(産総研、旭硝子)

【序】ハイドロフルオロカーボンは代替フロンとして期待されている候補化合物の一つである。また、最も簡単なハイドロフルオロカーボンの一つである CHF₃ は超臨界流体の溶媒としても利用されている。ハイドロフルオロカーボンの分子間相互作用はその熱力学量や液体の物性を理解する際に重要である。CHF₃ の分子間相互作用は実験的な手法による研究も行われているが、相互作用の詳細についてはよく分かっていないことも多い。実験的な手法だけで静電力や分散力の引力への寄与の定量化や、相互作用の方向依存性を精密に解析することは難しい。そこで高精度の *ab initio* 分子軌道法による CHF₃ 二量体の相互作用の解析を行った。

【方法】分子軌道法計算には Gaussian98 プログラムを使った。モノマーの構造は MP2/6-31G* レベルで最適化し、この構造を二量体の計算に用いた。電子相関は MP2, CCSD(T) 法で補正した。基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正した。相互作用の計算には 6-311G** 基底関数に diffuse な分極関数を加えた aug(df,pd)-6-311G** 基底関数等を使った。静電エネルギーはモノマーの電子状態から決めた distributed multipole の間の相互作用として計算した。

【結果】計算された相互作用エネルギーは基底関数によって大きく変化した。小さな基底関数は引力を過小評価した。また MP2 法で計算された相互作用エネルギーと CCSD(T)法での計算値の差はごくわずかであった。14種の向きの二量体の相互作用を MP2 法で aug(df,pd)-6-311G** 基底関数を使って計算したところ、図のように2組の H/F 接触を持つ二量体が最も大きな相互作用エネルギー(-1.63 kcal/mol)を持っていた。相互作用の大きさは二量体の向きによって大きく変化した。H/F 接触を持つ二量体の方が、F/F や H/H 接触を持つ二量体よりも安定であった。特に H/H 接触を持つ場合は反発が大きく、ポテンシャルがミニマムを持たない場合もあった。相互作用の方向依存性は主に静電力が決めているが、分散力も引力に大きな影響を与えている。図に計算された最も安定な CH₄, CF₄, CHF₃ 二量体の相互作用エネルギーを示す。CH₄ や CF₄ よりも CHF₃ の相互作用エネルギーははるかに大きい。CH₄ や CF₄ では引力に寄与するのが分散力だけだが、CHF₃ では静電力がこの二量体を強く安定化していることが大きな相互作用エネルギーの原因である。

