

酸無水物の速度分解ペニングイオン化電子分光

(東北大理) ○岡村浩司・山門英雄・大野公一

Collision Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectra of Acid Anhydrids
(Faculty of Science, Tohoku University)

Okamura, Kohji ; Yamakado, Hideo ; Ohno, Koichi

『序』 ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と分子の衝突に伴うペニングイオン化反応において、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 CEDPICS、および、速度分解ペニングイオン化電子スペクトル CERPIES を測定することにより、分子と He^* との相互作用ポテンシャルについての情報を得ることができる。今回は、酸無水物である無水マレイン酸を中心に考察した。

『実験』 紫外光電子スペクトル UPS、ペニングイオン化電子スペクトル PIES、CEDPICS、および CERPIES の測定は既報の装置^[1]に $\text{He}^*(2^3\text{S})$ のビーム強度がわかるようファラデーカップを取り付けて行った。

『結果と考察』 無水マレイン酸の UPS と CERPIES を図 1 に示す。バンド 1 と 2 について、4-31G 基底を用いた *ab initio* 分子軌道計算から、それぞれ $\pi_{\text{CC}}(3b_1)$ 、 $n_{\text{O}}(9b_2)$ 軌道が帰属されていた。しかし、同じ共役カルボニル化合物であるアクロレインの研究から、 π_{CC} の計算値は実測値よりも約 0.3eV 浅く、 n_{O} は約 1.5eV 深く出ることがわかっており、このことを考慮すると 1 と 2 の帰属は逆転しているものと考えられる。CEDPICS は、 n_{O} を帰属すべき 1 の方が負の傾きが大きく、カルボニル基の酸素原子近傍と He^* との間に強い引力的な相互作用が働いていることを示している。またペニングイオン化反応は分子と原子の衝突によって起こるため、PIES には分子軌道の立体的な広がりが反映される。PIES でバンド強度の強い 7,8,9, 11 には、分子表面の外側に電子密度が大きくはみ出している $\sigma_{\text{CO}}(8b_2, 10a_1, 7b_2, 9a_1)$ 軌道が帰属され、一方、4 に対応する分子軌道 $n_{\text{O}}(2b_1)$ は電子密度のはみ出しが小さいので PIES の強度は小さくなる。ペニングイオン化電子分光からなされるこれらの議論は、他のカルボニル化合物においても一貫しており、UPS の帰属に有益な情報を与える。

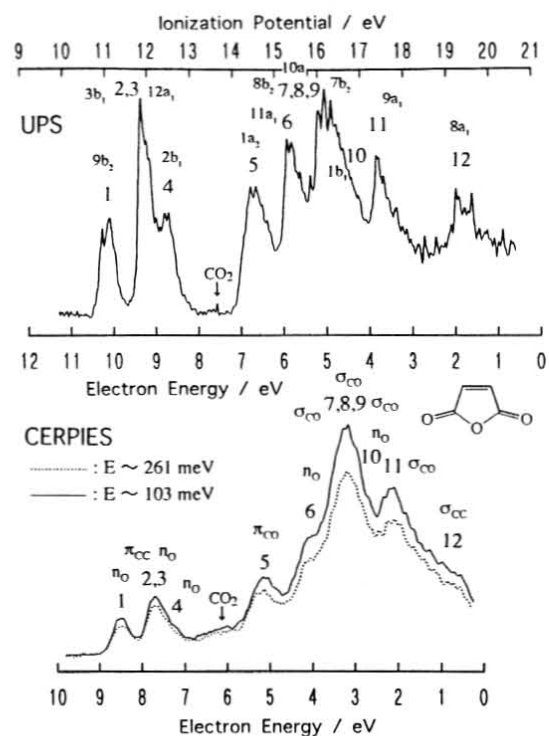


図 1 無水マレイン酸の UPS と CERPIES

[1] K. Ohno, T. Takami, K. Mitsuke, and T. Ishida,
J. Chem. Phys. **1991**, *94*, 2675