

ベンゾキノン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

【序】 ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と試料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を測定することにより、励起原子と分子との相互作用ポテンシャルに関する情報を得ることができる。今回、*p*-ベンゾキノンを取り上げ、アクロレインや無水マレイン酸と比較することにより、光電子スペクトルの帰属を行った。

【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)、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)の測定は、既報の装置^[1]を用いた。

【結果と考察】 図1に *p*-ベンゾキノンの UPS と PIES を、また、図2にイオン化エネルギーの小さな4つのバンドの CEDPICS を分子軌道の模式図、電子密度の等高線図とともに示す。バンド1と2の CEDPICS は右下がりが大きく、PIES は、UPS に比べ低電子エネルギー側にシフトしている。これはヘリウムの準安定励起原子と酸素原子の非共有電子対との引力的な相互作用を表しており、傾きの緩いバンド1は、 σ_{CH} 結合性を合わせ持つ n_{O}^- 軌道に、2は n_{O}^+ 軌道に帰属される。また、UPS のバンド3とバンド4は重なっているが、PIES においては、酸素原子近傍と引力的な相互作用を示す π_{CC}^+ 軌道に帰属される4が3よりも低電子エネルギー側にでている。これらの帰属は、メチル置換体やフッ素置換体と比較することによって得られた帰属^[2]や、CASSCF による計算結果^[3]とほぼ一致する。そして、より低電子エネルギー側のバンドについても、相互作用ポテンシャルの異方性、PIES におけるピークシフト、バンド強度から帰属をつけることができた。

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

[2] D. Dougherty and S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3234

[3] M. Braga and S. Larsson, *Chem. Phys.* **1992**, *162*, 369

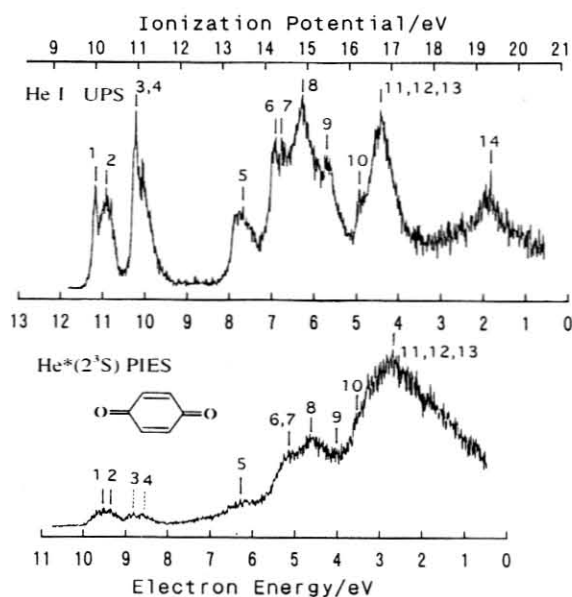


図1. *p*-ベンゾキノンの UPS と PIES

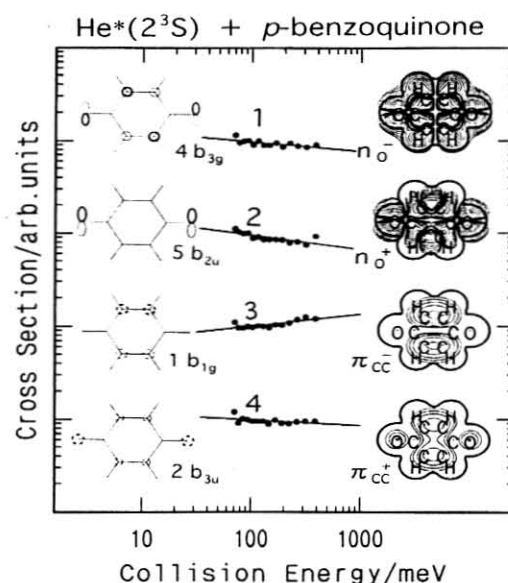


図2. *p*-ベンゾキノンの CEDPICS