

ホルムアミドメチル置換体の $\text{He}^* (2^3\text{S})$ によるペニングイオン化部分断面積の衝突エネルギー依存性

(東北大理) ○長田有木郎、岡村浩司、山門英雄、大野公一

【緒言】 我々は、ヘリウム準安定励起原子 $\text{He}^* (2^3\text{S})$ と分子との衝突に伴うペニングイオン化反応について、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) を測定することにより、分子と $\text{He}^* (2^3\text{S})$ との相互作用を調べている。今回、ホルムアミド HCONH_2 、*N*-メチルホルムアミド (NMF)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) について、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)、および CEDPICS の測定を行うことにより、UPS の帰属をすすめ、窒素原子近傍に関する相互作用についての新たな知見を得た。

【実験】 実験は既報の装置^{1)~2)}を用いて行った。ノズル放電型ビーム源により生成した $\text{He}^* (2^3\text{S})$ ビームをチョッパーを用いて速度選別し、放出電子をエネルギー分析して検出した。

【結果と考察】 図1に DMF の UPS および PIES を、図2に各分子軌道に対応する電子密度等高線図とともに CEDPICS を示す。ペニングイオン化は分子と励起原子との衝突によっておこるため、PIES には分子軌道の立体的な広がりも反映される。バンド1, 2はそれぞれ $n_{\text{N}} (4a'')$ $n_{\text{O}} (16a')$ 軌道からのイオン化に帰属され³⁾、UPS と PIES で強度の逆転が見られる。バンド3は、 $\pi_{\text{CO}} (3a'')$ と帰属され、バンド1とともに、窒素原子のメチル基の置換の数が増えるにつれて特異的に高電子エネルギー側にシフトする。バンド4は UPS と比べて PIES で低電子エネルギー側に大きくシフトすることから、 $\sigma_{\text{CO}} (13a')$ と帰属される。UPS で重なっているバンド8 ($\pi_{\text{CN}}, 1a''$)、9 ($\sigma_{\text{CO}}, 12a'$) でも σ_{CO} の同様なピークシフトが観測され、PIES ではバンドの分離が見られる。

電子密度が酸素原子近傍の分子面外に大きく張り出している $n_{\text{O}} (16a')$ や $\sigma_{\text{CO}} (13a', 12a')$ を含むバンド2, 4~7, 9 の CEDPICS の傾きは負に大きく、カルボニル基の酸素原子と励起原子との間で引力的相互作用が働いていることがわかる。同様な結果は、他の多くのカルボニル化合物⁴⁾でも得られている。窒素原子の孤立電子対近傍の相互作用を反映するバンド1の CEDPICS は小さい傾きで、以前に報告されているアミン⁵⁾の場合の大きな負の傾きとは対照的である。以上の結果は相互作用ポテンシャル計算からも支持され、アミド分子の窒素の孤立電子対近傍の引力的相互作用が、アミンに比べ弱いことが明らかになった。

【文献】

- 1) K. Ohno, T. Takami, K. Mitsuke, and T. Ishida, *J. Chem. Phys.*, 94, 2675 (1991).
- 2) T. Takami, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, 96, 6523 (1992).
- 3) Brundle et. al *Chem. phys. letters.*, 3, 292 (1969).
- 4) 岡村, 山門, 大野 日本化学会春季年会 3E111 京都 (1995).
- 5) 小川, 山門, 大野 日本化学会春季年会 2A402 東京 (1994).

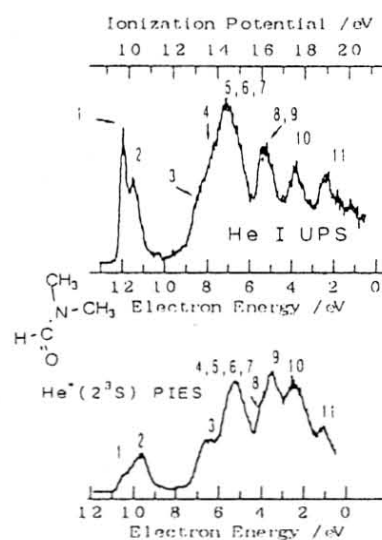


図1 DMF の UPS および PIES

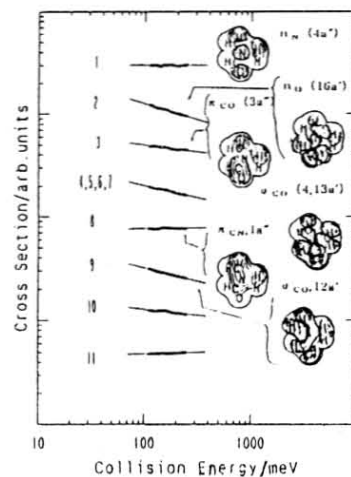


図2 DMF の CEDPICS