

## ペニングイオン化反応の衝突エネルギー依存性における置換基効果

(東北大院理) 岡村 浩司、○山門 英雄、大野 公一

Substituent Effect on the Collision Energy Dependence of Penning Ionization Cross Sections (Graduate School of Science, Tohoku University)

Okamura, Kohji; Yamakado, Hideo; Ohno, Koich

【序】 ヘリウムの準安定励起原子  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  と分子の衝突にともな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 を測定することにより、分子と  $\text{He}^*$  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、エチレンの  $\pi$  電子近傍と  $\text{He}^*$  との間に働く相互作用に対する置換基の影響を系統的に検討した。

【実験】 CEDPICS の測定は既報の装置<sup>[1]</sup>を用いて行った。

【結果と考察】  $\text{C}=\text{C}$  結合の分子面外方向と  $\text{He}^*$  との相互作用ポテンシャルに関する情報は  $\pi_{\text{CC}}$  軌道の性質を持つ分子軌道に対応する CEDPICS から得ることができる。メチルビニルエーテルで測定した例を図1に示した。電子密度マップは、分子平面から  $1.7\text{\AA}$  離れた平面における電子密度を等高線図で表している。測定した各化合物について  $\pi_{\text{CC}}$  軌道の性質を持つ分子軌道の CEDPICS の傾き  $m$  を、紫外光電子分光によって測定されたエネルギー準位とともに表1に示した。エチレンの水素原子を電子供与基で置換すると CEDPICS の右下がり勾配が大きくなり、 $\text{He}^*$  との引力的相互作用が強められていることが分かる。これは、電子供与性の大きな置換基ほど化合物の  $\pi_{\text{CC}}$  軌道のエネルギー準位が高くなり、 $\text{He}^*$  の  $2s$  軌道との相互作用が大きくなるためであると考えられる。この傾向は、相互作用ポテンシャルのモデル計算からも確認された。

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

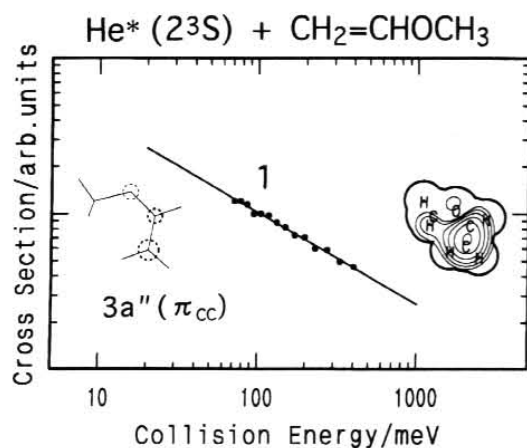


図1 メチルビニルエーテルの CEDPICS

表1  $m$ 値とイオン化エネルギー

compound	$m(\pi_{\text{CC}})$	$\text{IP}(\pi_{\text{CC}})/\text{eV}$
methyl vinyl ether	-0.59	8.9
propylene	<-0.36	10.03
ethylene	-0.15	10.51
acrolein	-0.10	10.92
p-benzoquinone	+0.12	11.00
maleic anhydride	(-0.17)	11.84