

1996.02.14

修士論文審査資料

共役カルボニル化合物の
速度分解ペニングイオン化電子分光

東北大学大学院 理学研究科
化学専攻 物理化学講座

岡村 浩司

指導教官 大野 公一 教授

目次

第1章 序論

第2章 原理

第3章 実験

第4章 結果と考察

4.1 ホルムアルデヒド

4.2 アクロレイン

4.3 無水マレイン酸

4.4 無水コハク酸

4.5 p-ベンゾキノン

4.6 アセトン

4.7 衝突エネルギー依存性の置換基効果

第5章 まとめ

1. 序論

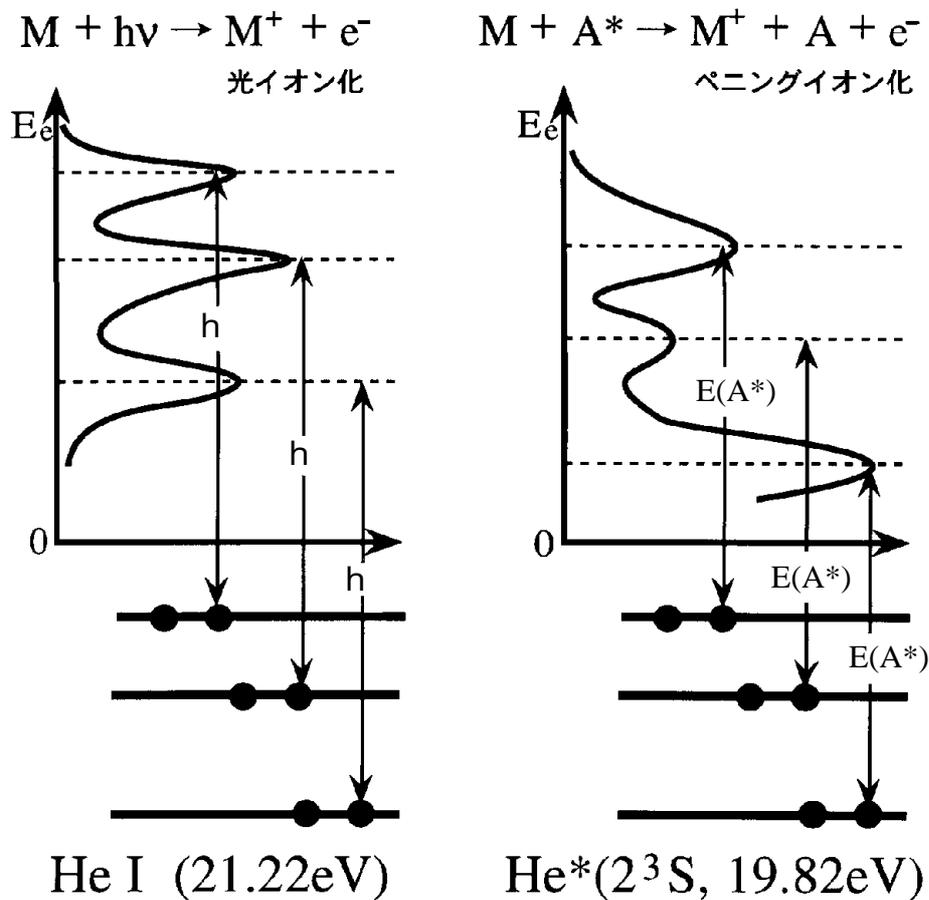


図1 UPS と PIES

<< 本研究の目的 >>

ヘリウムの準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ を用いた速度分解ペニングイオン化電子分光により粒子間相互作用ポテンシャルに関する情報を得、主に、共役カルボニル化合物の従来の光電子スペクトルの帰属を検討する。

以下で、UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) によって得られるスペクトルに対しても同じ略号 UPS を用いる。また、PIES (Penning Ionization Electron Spectroscopy) によって得られるスペクトルに対しても同じ略号 PIES を用いる。

2. 原理

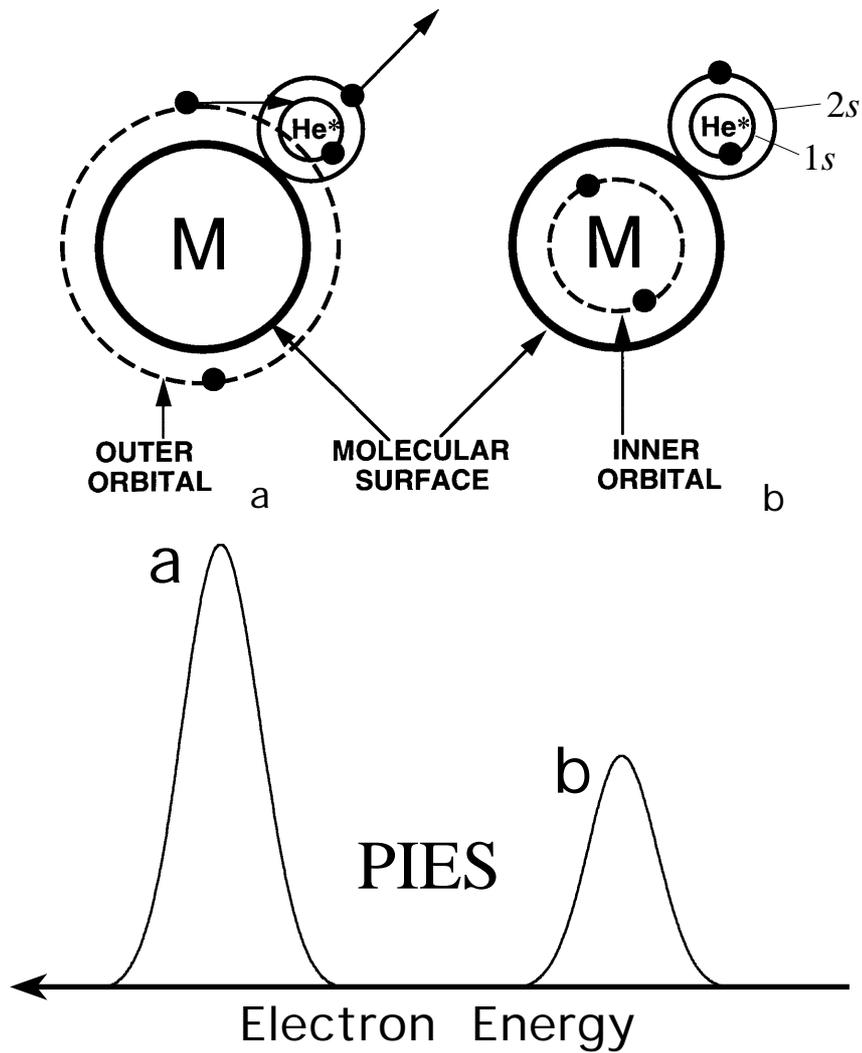


図2 電子分布と PIES の相対バンド強度の関係

a のように分子の外側へ電子密度が大きく広がっている分子軌道は、対応するバンドの相対強度が大きくなり、 b のように分子表面の内側に電子密度が集中する分子軌道は、対応するバンド強度が小さくなる。

距離 R でイオン化が起こる場合、放出電子の運動エネルギー (R) は、

$$(R) = V^*(R) - V^+(R)$$

光イオン化は $R = 0$ に相当するので、UPS と PIES のピーク位置の間に生じるエネルギーシフト（ピークシフト） E は、

$$E = (R) - (0)$$

分子 M と希ガスの準安定励起原子 A^* の相互作用が引力的であれば E の値は負となり、斥力的であれば正となる。

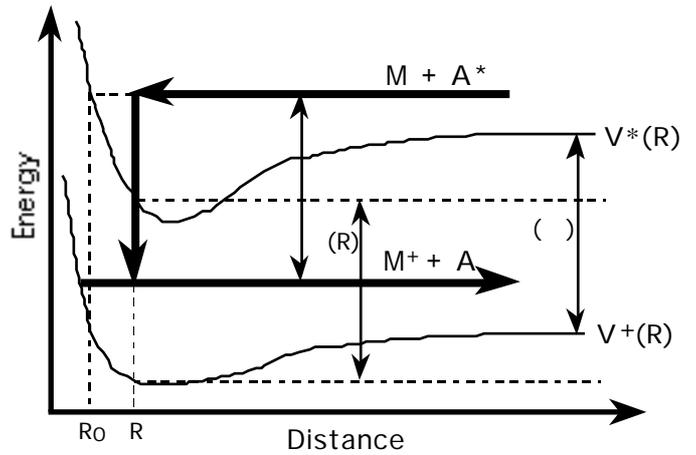


図3 ペニングイオン化過程における相互作用ポテンシャル曲線

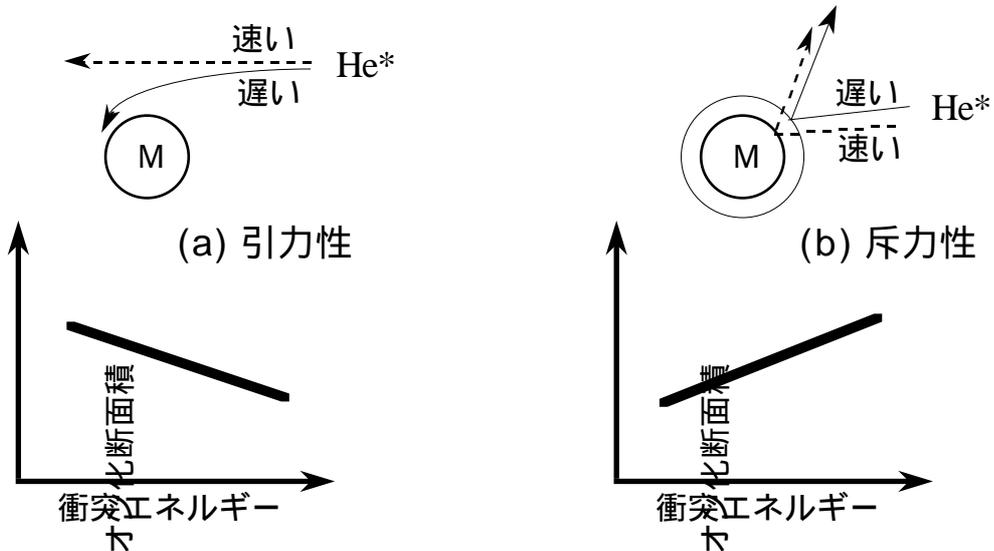


図4 ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性

ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性は、分子 M と準安定励起原子の相互作用ポテンシャルを反映する。

3. 実験

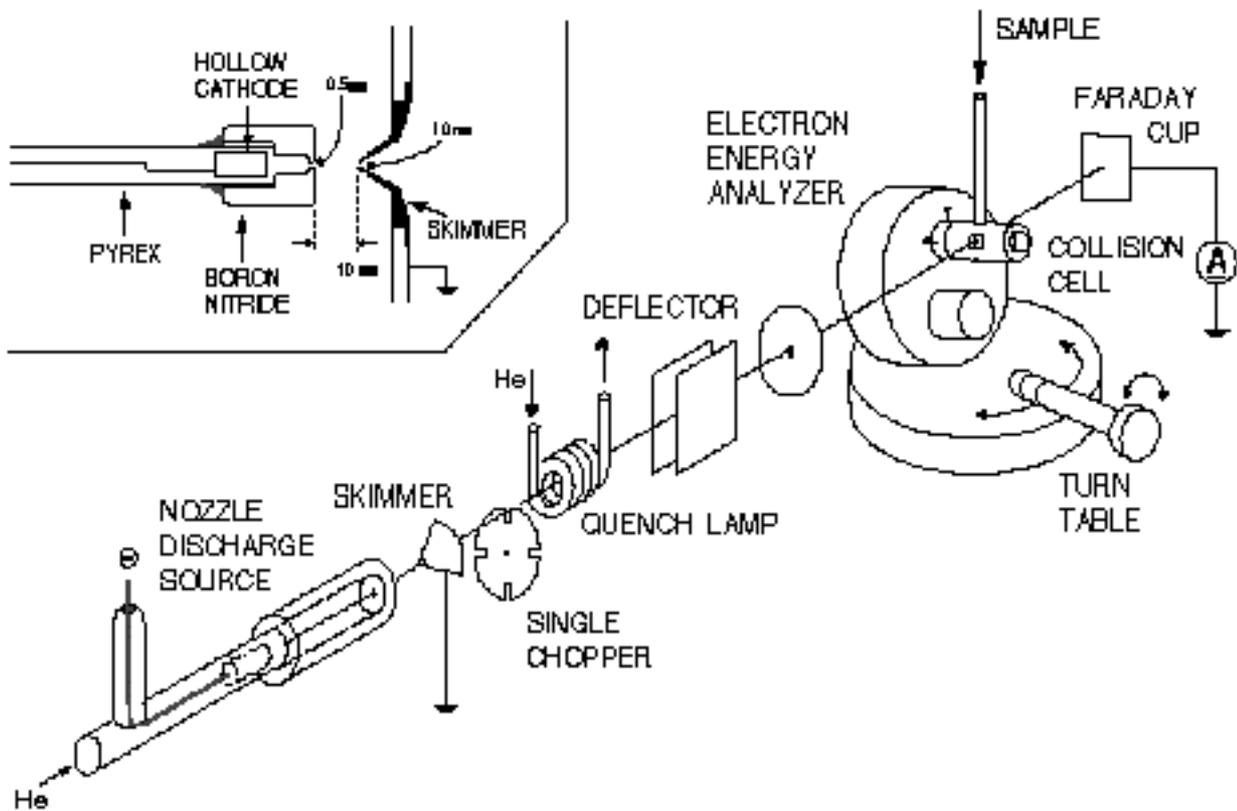
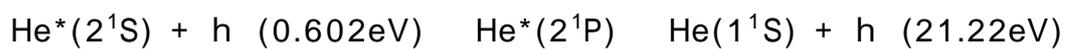


図5 実験装置の概略図

ヘリウムの準安定励起原子ビームは、ノズルとスキマーの間の放電によって生成し、ヘリウムの放電で発生する赤外線 (0.602eV , $2^1\text{P} \rightarrow 2^1\text{S}$) を照射して 2^1S を除去した。



チョッパーは速度分解ペニングイオン化電子分光で、準安定励起原子ビームをパルス化するのに用いた。

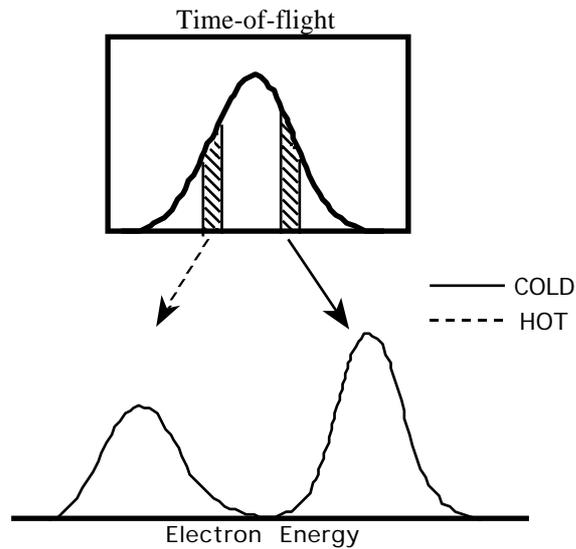


図6 速度分解ペニングイオン化電子スペクトルの測定概念図

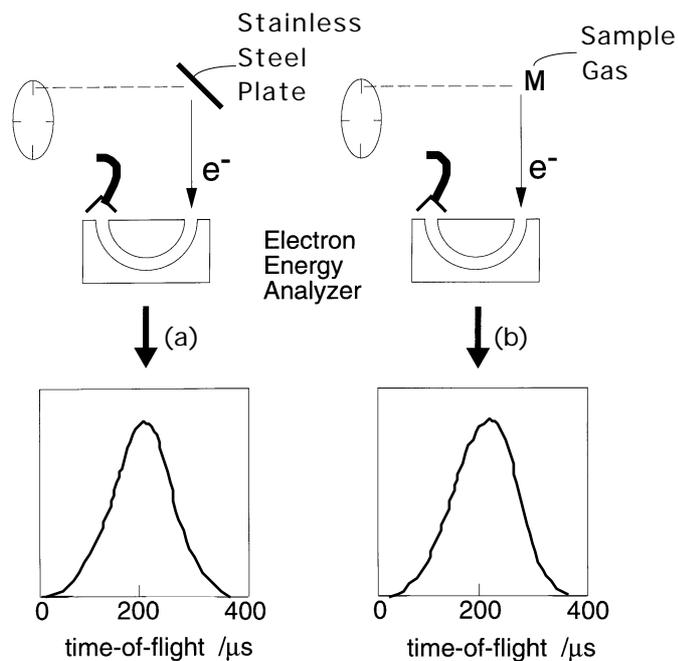


図7 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定法
 (a) He* の飛行時間スペクトルの測定
 (b) 試料 M から放出される電子の強度分布の測定

CERPIES : Collision Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectra
 CEDPICS : Collision Energy Dependence of Partial Ionization Cross Sections

4. 結果と考察

§ 4.1 ホルムアルデヒド

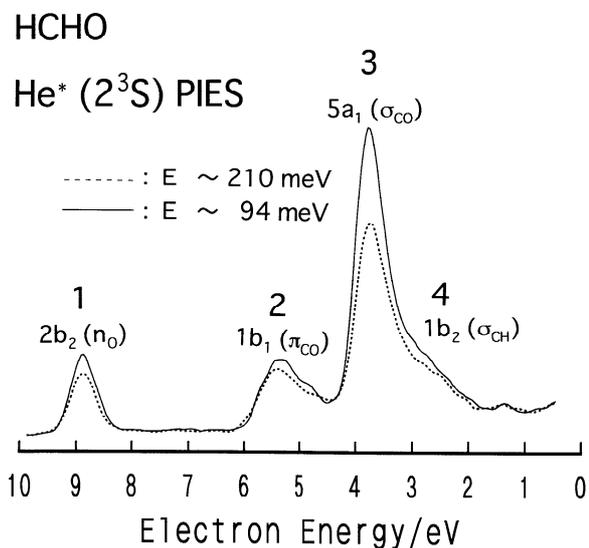


図8 ホルムアルデヒドの CERPIES

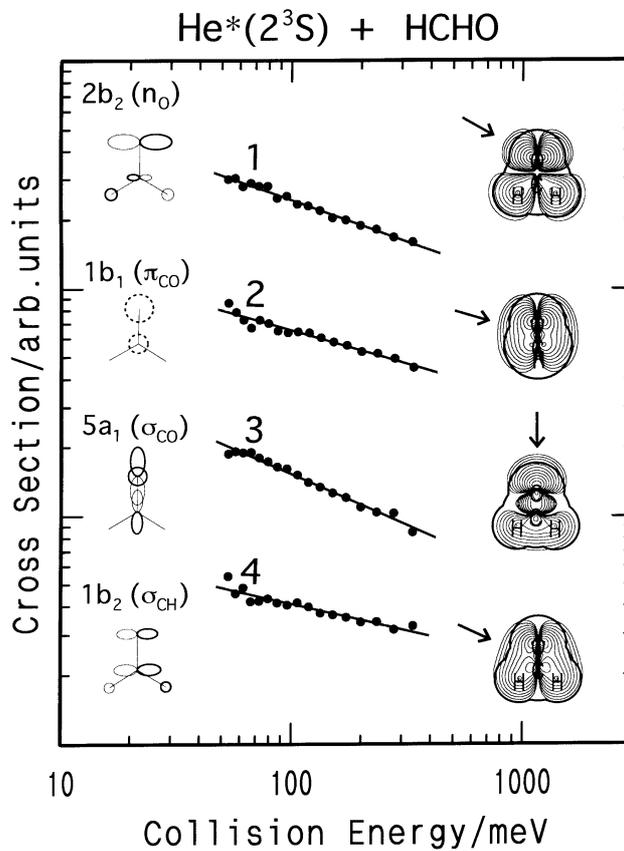


図9 ホルムアルデヒドの CEDPICS

表1 ホルムアルデヒドの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	E/meV	m
1	10.88	11.96	2b ₂	n _O	-120	-0.36
2	14.50	14.53	1b ₁	CO	-70	-0.29
3	16.00	17.51	5a ₁	CO	-120	-0.44
4	16.6	19.06	1b ₂	CH		-0.23

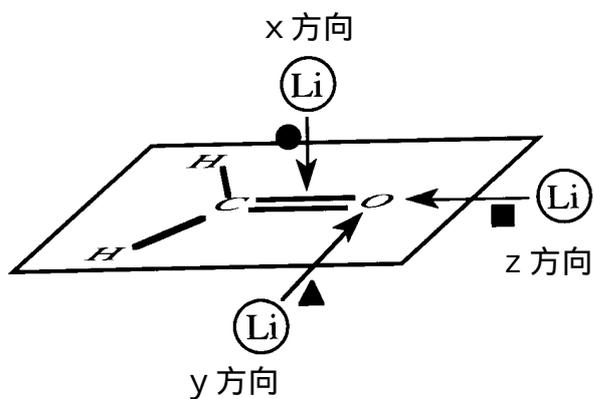


図10 カルボニル基近傍の3方向

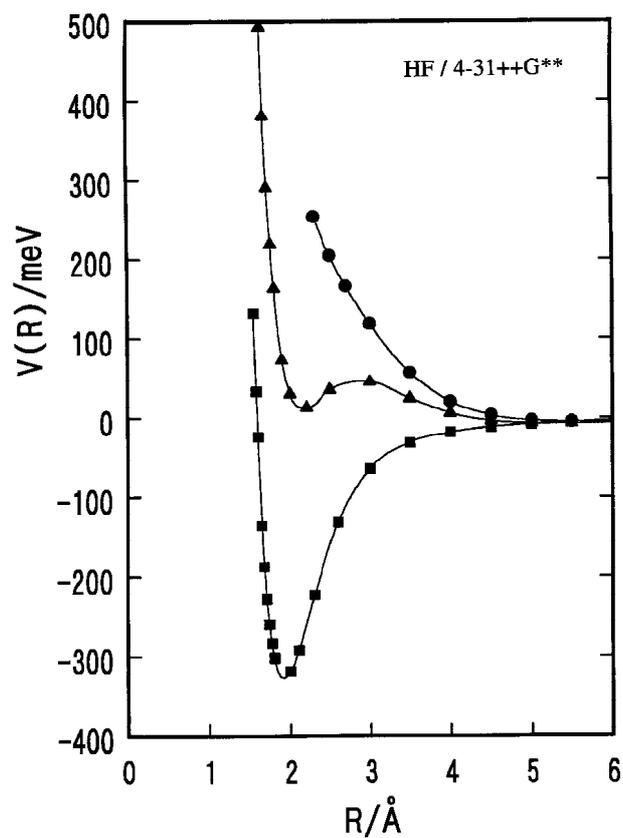


図11 ホルムアルデヒドとリチウム原子との相互作用ポテンシャル計算

カルボニル基近傍の引力的相互作用の大きさについて

$$z \text{ 方向 } (\infty) > y \text{ 方向 } (n_0) > x \text{ 方向 } (\infty) \quad (4.1)$$

この関係式を利用して他のカルボニル化合物について帰属を検討することができる。

§ 4.2 アクロレイン

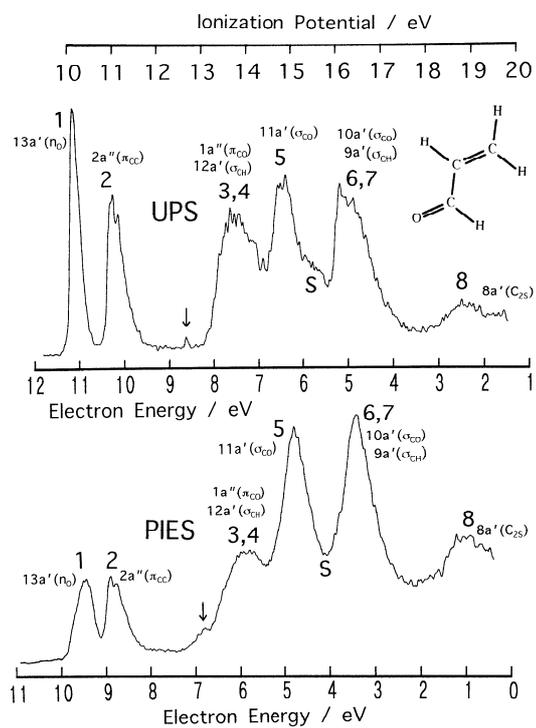


図12 アクロレインのUPSとPIES

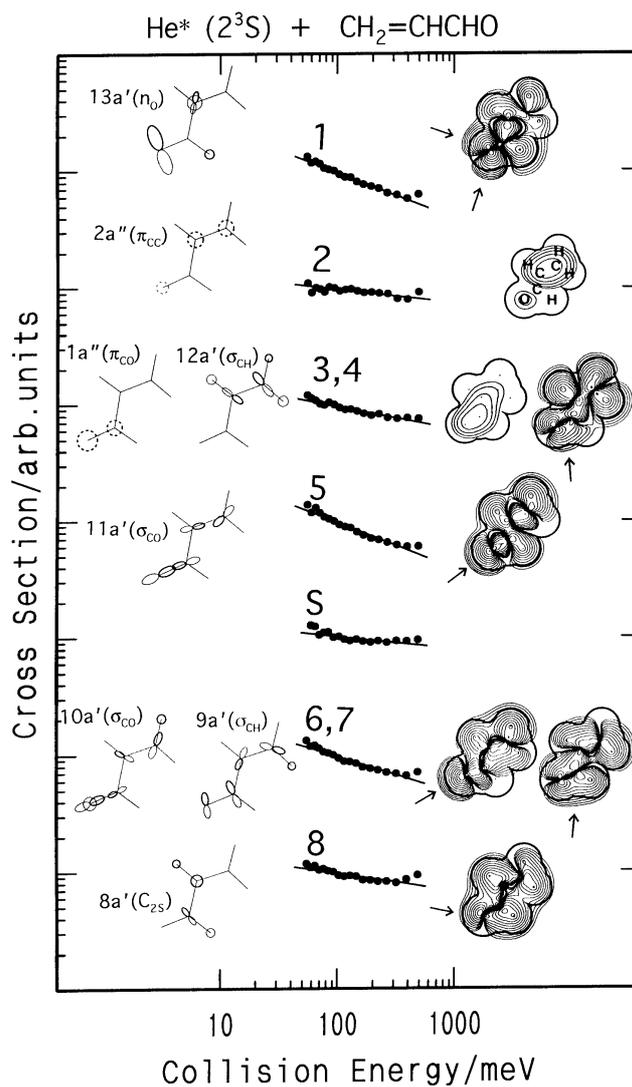


図13 アクロレインのCEDPICS

表2 アクロレインの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	E/meV	m
1	10.10	11.68	13a'	n _O	-260	-0.39
2	10.92	10.72	2a''	CC	0	-0.10
3,4	13.7	14.73	1a''	CO	-170	-0.23
		15.24	12a'	CH		
5	14.6	16.27	11a'	CO	-360	-0.43
S	15.5					-0.11
6,7	16.05	18.15	10a'	CO	-270	-0.35
		18.30	9a'	CH		
8	18.82	21.54	8a'	C _{2S}	20	-0.18

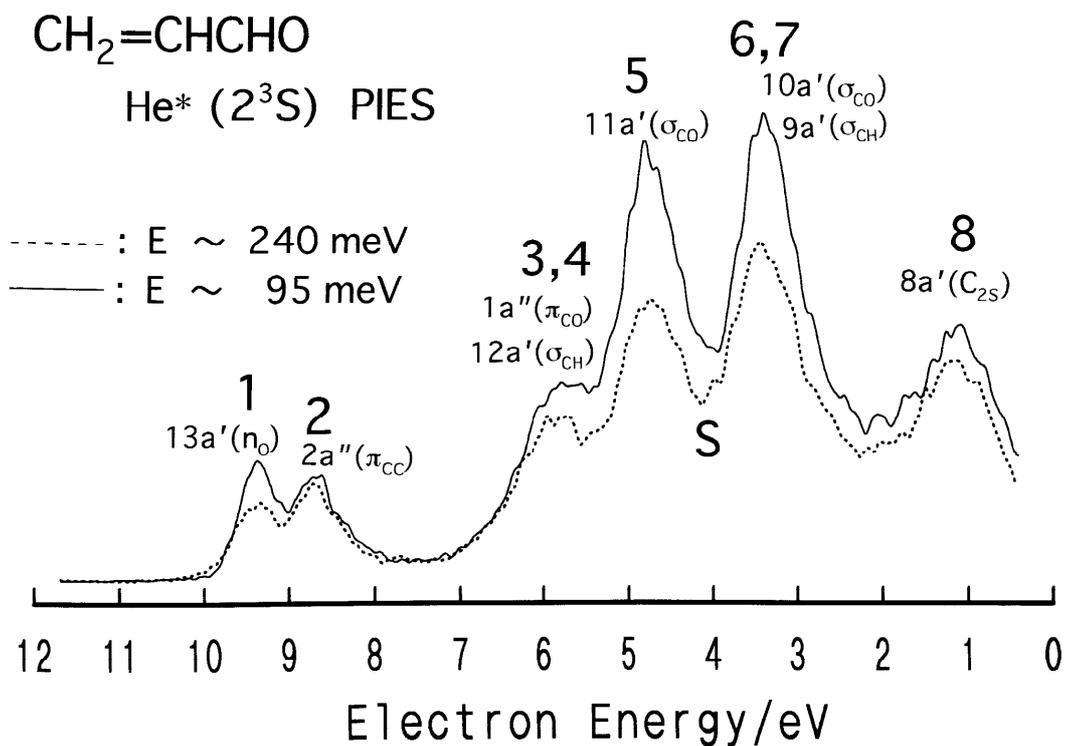


図14 アクロレインの CERPIES

バンド1とバンド2の帰属の根拠

(1) 基底として 4-31G を用いた ab initio 分子軌道計算で、アルデヒドの n_O の性質を持つ分子軌道のエネルギー準位は実測よりも低く、アルケンの π_{CC} の性質を持つ分子軌道のエネルギー準位は実測よりも高く計算される傾向がある。

(2) 分子の光電子スペクトルでは、非結合性軌道に対応するバンドは鋭く、結合性軌道に対応するバンドには振動構造が観測される。

(3) n_O と π_{CC} に対応するバンドの CERPIES を比べると、酸素原子近傍の方がヘリウム原子 He* (2³S) との引力的な相互作用が大きいため、n_O は π_{CC} よりも、部分イオン化断面積は衝突エネルギーに対し負の依存性を示す。

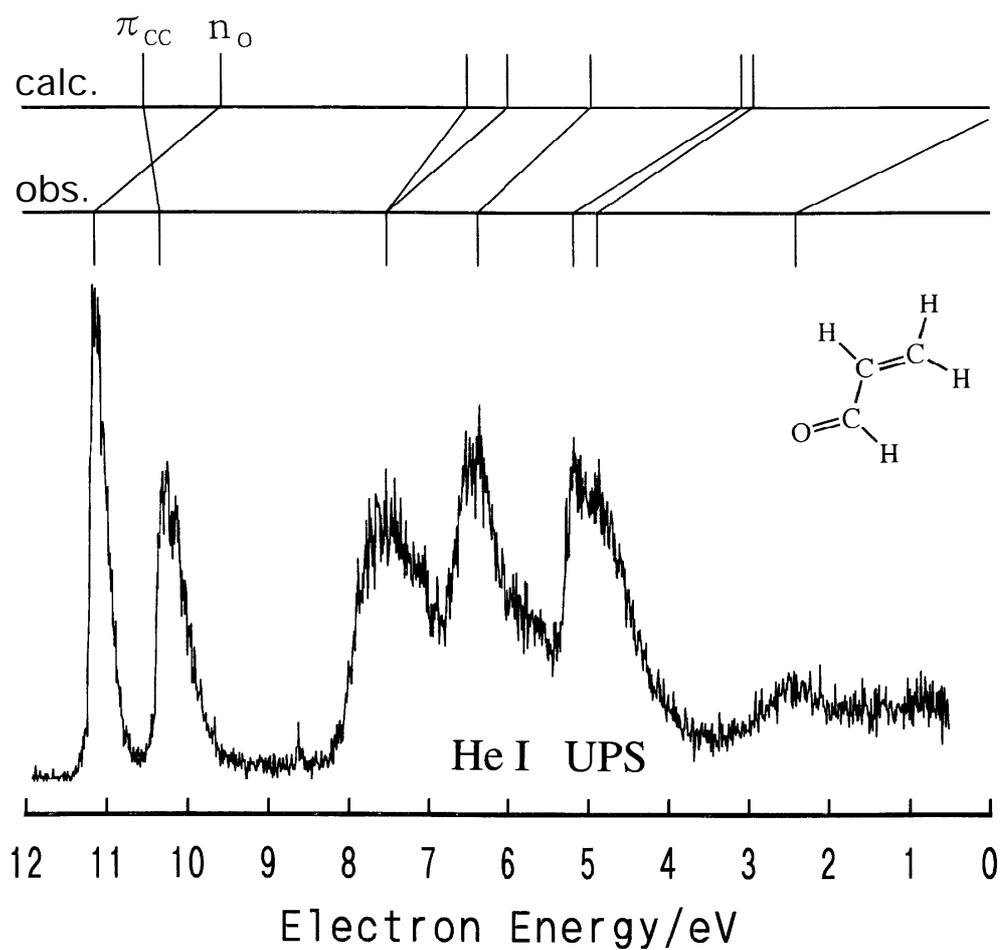


図15 計算結果と本研究における帰属との関係

- (1) 今まであいまいだったバンド1とバンド2の帰属をはっきりさせることができた。
- (2) サテライトバンドSの帰属をつけることができた。
- (3) カルボニル基と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との3方向の引力的相互作用の大きさの違いは、ホルムアルデヒド(4.1式)と同様であることが分かった。

§ 4.3 無水マレイン酸

環状で、コンフォメーションが固定された共役カルボニル化合物である無水マレイン酸について速度分解ペニングイオン化電子分光の実験を行った。アクロレインと同様に n_o と cc の性質を持つ分子軌道の帰属が ab initio 分子軌道計算から得られる結果とは逆転していることが分かった。また、(4.1)式の関係も成り立っていた。

表3 無水マレイン酸の帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	E/meV	m
1	11.13	13.02	9b ₂	n _o	-160	-0.24
2,3	11.89	12.27	3b ₁	cc	-140	-0.17
	12.	13.93	12a ₁	n _o		
4	12.53	13.91	2b ₁	n _o		-0.17
5	14.45	16.00	1a ₂	co	-70	-0.19
6	15.32	17.04	11a ₁	n _{o//}	-370	-0.24
7,8,9	16.	17.77	8b ₂	co	-360	-0.24
		18.61	10a ₁	co		
		19.03	7b ₂	co		
10	16.8	19.35	1b ₁	co	-100	
11	17.39	20.35	9a ₁	co	-200	-0.23
12	19.25	22.98	8a ₁	cc		-0.19

§ 4.4 無水コハク酸

無水マレイン酸の類似化合物として、同じ五員環酸無水物である無水コハク酸 $C_4H_4O_3$ の PIES を測定した。PIES のバンド強度と UPS に対するピークシフトから 従来の UPS の帰属を支持する結果が得られた。

表4 無水コハク酸の帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	E/meV	m
1	10.84	12.57	9b ₂	n _O	-200	
2	11.65	13.24	3b ₁	n _O	-170	
3	12.10	13.30	12a ₁	n _O	-100	
4	13.18	14.24	2a ₂	co		
5	13.94	15.78	11a ₁	n _O		
6	14.93	16.75	1a ₂	co		
7	15.2	17.10	10a ₁	co		
8	15.37	17.26	8b ₂	co		
9	15.62	17.55	2b ₁	n _O		
10	16.38	18.78	7b ₂	co	-310	
11	17.00	19.33	9a ₁	co	-290	
12	17.69	20.09	1b ₁	n _O		

§ 4.5 p -ベンゾキノン

表5 p -ベンゾキノンの光電子スペクトルの過去の帰属

	Year	Band1	Band2	Band3	Band4
(1) Turner et al.	1970	n_o	n_o	cc	cc
(2) Cowan et al.	1971	n_o^-	cc^+	n_o^+	cc^-
(3) Brundle et al.	1972	n_o^+	cc^+	cc^-	n_o^-
(4) Kobayashi	1975	n_o^-	cc^+	n_o^+	cc^-
(5) Lauer et al.	1975	n_o^-	n_o^+	cc^+	cc^-
(6) Dougherty et al.	1977	n_o^-	n_o^+	cc^+	cc^-
(7) Braga et al.	1992	n_o^-	n_o^+	cc^+	cc^-

- (1) アクロレインや、アクロレインと等電子構造を持つグリオキサール (OHC-CHO) の帰属と比較
- (2) 拡張 Hückel 法
- (3) フッ素置換したテトラフルオロ-p -ベンゾキノンとの比較
- (4) メチル置換体との比較
- (5) p -ベンゾキノンのベンゼン環が縮合した 1,4-ナフトキノン、アントラキノンの光電子スペクトルとの比較
- (6) 振動構造の違いと、置換基の有無によるエネルギー差は分子軌道の係数の大きさに関するという仮定
- (7) CASSCF 法

相互作用ポテンシャルの異方性を利用することにより、今まで明確でなかった p -ベンゾキノンの光電子スペクトルの帰属をはっきりさせることができた。また、帰属がつけられていなかったイオン化エネルギーの大きな領域に対しても帰属をつけることができた。

本研究における帰属は、アクロレインや無水マレイン酸と同様に、 n_o と cc の性質を持つ分子軌道の帰属が ab initio 分子軌道計算から得られる結果と逆転している。

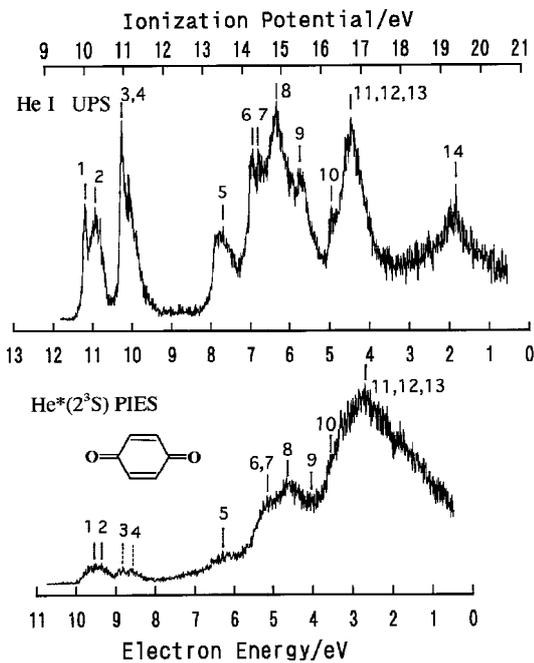


図16 p-ベンゾキノンのUPSとPIES

He*(2³S) + p-benzoquinone

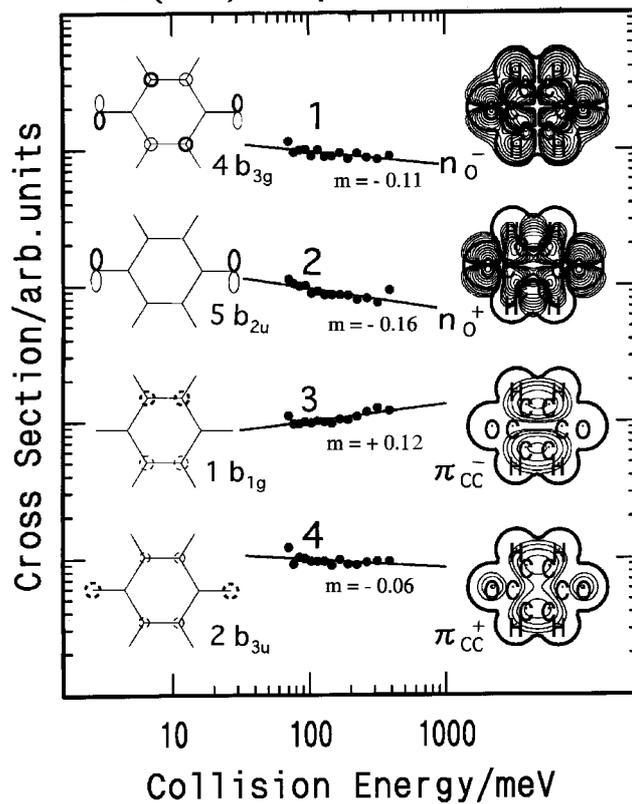


図17.1 p-ベンゾキノンのCEDPICS 1

He*(2³S) + p-benzoquinone

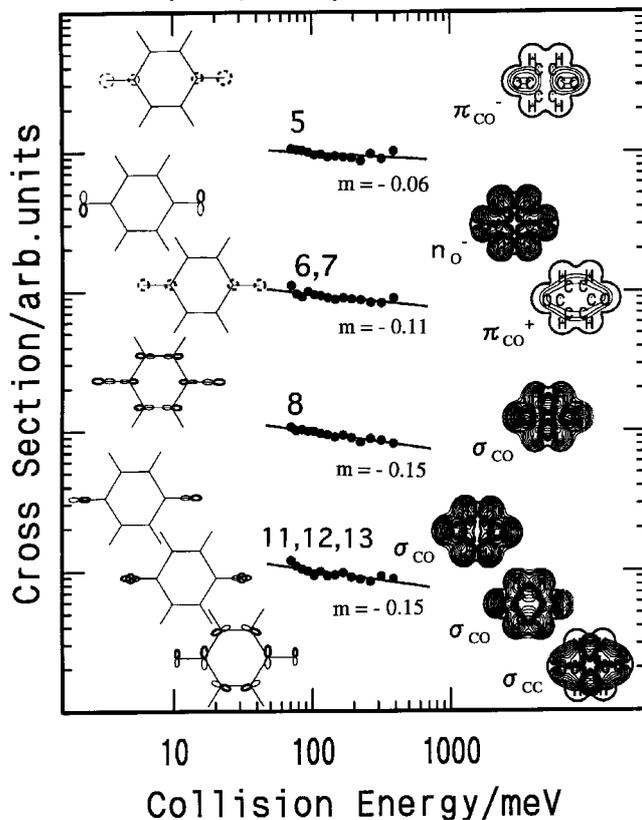


図17.2 p-ベンゾキノンのCEDPICS 2

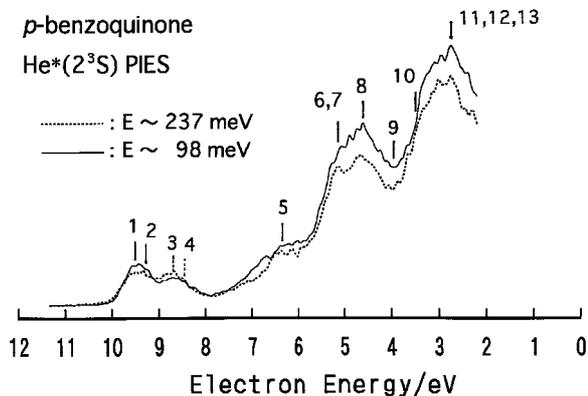


図18 p-ベンゾキノンのCERPIES

表6 p-ベンゾキノンの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	E/meV	m
1	10.03	12.04	4b _{3g}	n _O ⁻		-0.11
2	10.29	12.67	5b _{2u}	n _O ⁺		-0.16
3	11.00	11.28	1b _{1g}	cc ⁻		+0.12
4	11.00	11.04	2b _{3u}	cc ⁺		-0.06
5	13.46	15.08	1b _{2g}	co ⁻		-0.06
6,7	14.31	16.06	3b _{3g}	n _O ⁻		-0.11
	14.44	16.34	1b _{3u}	co ⁺		
8	14.95	16.29	8a _g	co	-280	-0.15
9	15.50	17.12	7b _{1u}	co		
10	16.28	17.63	4b _{2u}	CH		
11,12,13	17.	18.62	6b _{1u}	co	-300	-0.15
		19.41	7a _g	co		
		19.76	3b _{2u}	cc		
14	19.40	22.79	6a _g	cc		

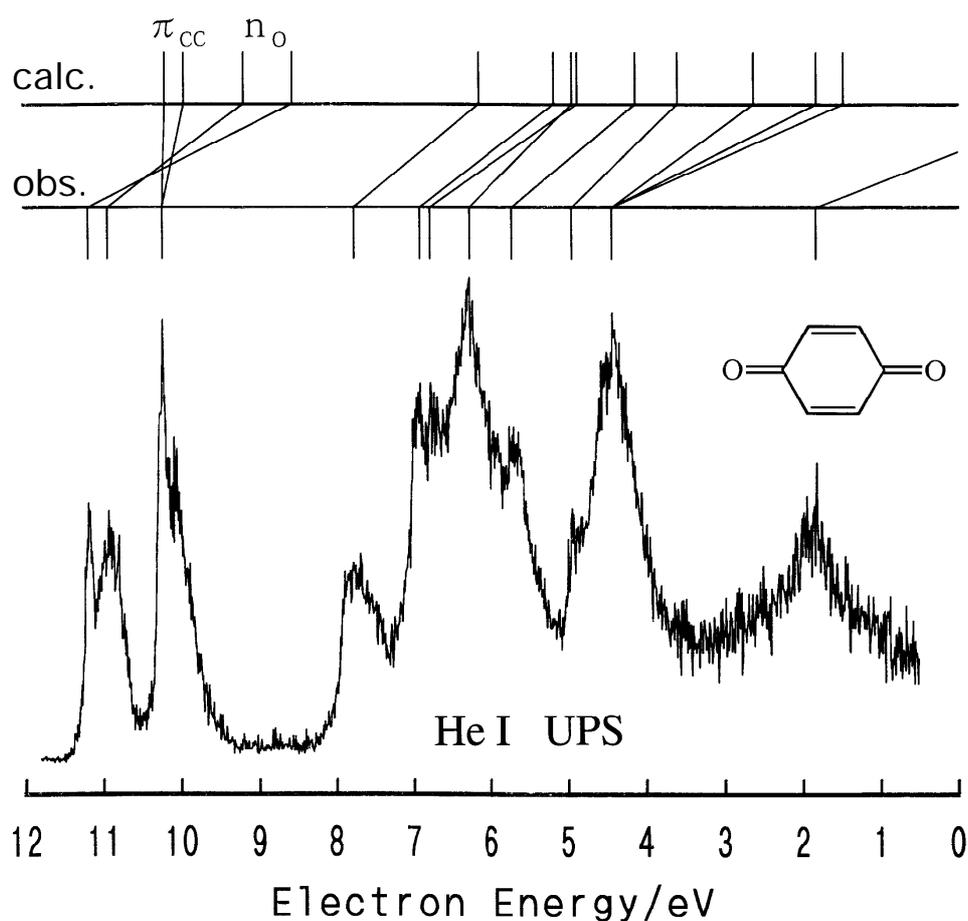


図19 計算結果と本研究における帰属との関係

§ 4.6 アセトン

代表的なケトンであるアセトン CH_3COCH_3 について、相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報を得て他のカルボニル化合物と比較することを目的として、二次元ペニングイオン化電子スペクトル 2D PIES を、時間相関速度分解ペニングイオン化電子分光法 TCPIES と組み合わせて測定した。その結果、Kimura らがあいまいにしていた UPS のバンド7とバンド8の帰属をはっきりさせることができた。また、カルボニル基と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との3方向の引力的相互作用の大きさの違いは、ホルムアルデヒド(4.1式)と同様であることが分かった。

表7 アセトンの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	E/meV	m
1	9.70	11.08	5b ₂	n _O		-0.42
2	12.59	13.00	2b ₁	CO		-0.37
3	13.41	14.39	4b ₂	CH		-0.22
4	14.04	15.34	8a ₁	CO		-0.43
5	14.8	15.46	1a ₂	CH		
6	15.60	16.99	1b ₁	CH		-0.21
7	15.6	17.31	7a ₁	CO		-0.37
8	16.1	17.52	3b ₂	n _O		-0.43
9	17.9	20.08	6a ₁	CO		-0.48

§ 4.7 衝突エネルギー依存性の置換基効果

表8 C=Cを含む化合物の m 値と IP の実測値

compound	m(σ_{CC})	exptl. IP(σ_{CC})/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

供与性大

吸引性大

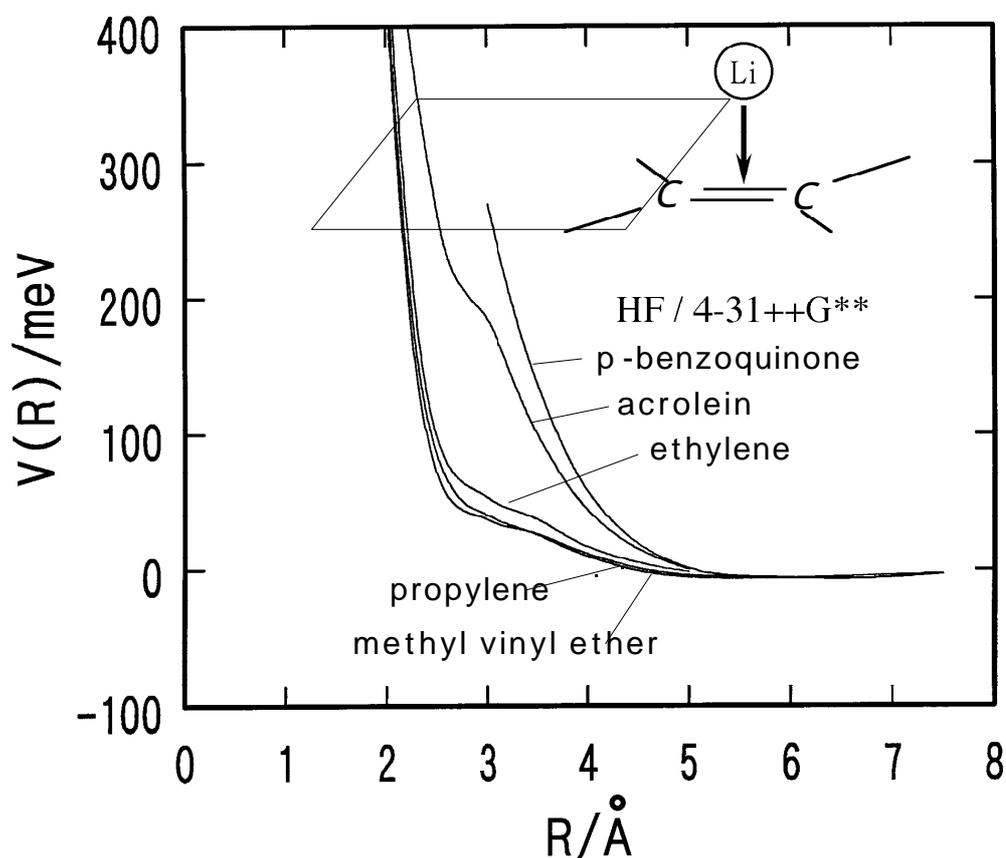


図20 リチウム原子との相互作用ポテンシャル計算

無水マレイン酸..... σ_{CC} の性質を持つ分子軌道に対応するバンド2がバンド3と重なっている

5. まとめ

(1) 速度分解ペニングイオン化電子分光によりカルボニル基近傍と、ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報を得ることができた。

(2) 相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報から、従来明確でなかった光電子スペクトルの帰属をはっきりさせることができた。さらに、異方性に関する情報はサテライトバンドの起因に関して有益な情報を与えることが分かった。

(3) $\text{C}=\text{C}$ 結合の分子面外方向と、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との引力的相互作用は、電子吸引基で置換した化合物では弱くなり、電子供与基で置換した化合物では強くなること分かった。