

修士論文

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

平成8年2月提出

目次

第1章 序論	2
第2章 原理	6
2.1 光電子分光法	7
2.2 ペニングイオン化電子分光法	9
2.3 速度分解ペニングイオン化電子スペクトル	12
2.4 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性	13
2.5 リチウム原子との相互作用ポテンシャル計算	15
第3章 実験	24
3.1 実験装置	25
3.2 速度分解ペニングイオン化電子スペクトルの測定法	28
3.3 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定法 ..	29
3.4 試薬	31
第4章 結果と考察	36
4.1 ホルムアルデヒド	37
4.2 アクロレイン	46
4.3 無水マレイン酸	58
4.4 無水コハク酸	73
4.5 <i>p</i> -ベンゾキノン	81
4.6 アセトン	93
4.7 衝突エネルギー依存性の置換基効果	102
第5章 総括	110
付録 学会発表目録	114
発表論文目録	115
謝辞	116

第1章 序論

化学とは、あらゆる物質の性質、および構造、そしてそれらの反応を研究する学問である。この化学という学問は紀元前エジプトの貴金属合成、不老長生薬あるいは万能薬の発見創製といった夢に始まり、各地で栄えた錬金術が中世のヨーロッパに伝承され、その基礎が築かれた。錬金術者の学説は神秘的な形式をとり、実験法は魔術的色彩を帯びている面もあって、自然化学の一分野として認められるものではなかったが、技術としては冶金、製薬、染色などに大きな影響を与えた。そして17世紀から18世紀の近代化学の確立まで1000年以上も行われ、その間に発見された豊富な化学的事実は今の化学の礎石をなす重要なデータとなった。

現在、この世の中が百数種類の元素から成り立っていることは誰でも知っているが、17世紀までは4元素説が支配的であった。イギリスの実験科学者である R. Boyle がこれを批判し、経験に基づいた元素の定義を下すことによって、多数の元素の発見の可能性が暗示され、J. Dalton 、 A. Avogadro らによって原子や分子といった概念が提案されるに至った。後に展開される周期律の発見や、有機化学の誕生といった近代化学の急速な発展は、すべてこの原子や分子といった概念に基づいている。しかし当時、誰一人として原子や分子を視覚的に捕らえることはできなかった。

視覚的に捕らえることは今世紀に入って可能となる。19世紀末になると、X線、放射線、電子が相次いで発見され、量子力学が誕生し、それらを巧みに取り入れて実験手法を開発することで、今までの化学を説明するための概念に過ぎなかった原子や分子の実態が浮かび上がってきた。そして今や最新の電子顕微鏡を用いれば、文字どおり、原子や分子を視覚的に

捕らえる、つまり「見る」ことができる時代となり、科学者が「見た」原子や分子は、決して従来の概念を覆すものではないことがわかった。

化学という学問の最大の面白さはここにあると思われる。すなわち、日常生活では決して理解できない極微の世界を、巧みに開発した実験、それが別の目的の上になされたとしても、それら数々の実験結果を詳細に解析することによって、分かる形で表現することができるという点である。

上で例を挙げてきたのは「見る」ということに関してであったが、「触る」ということは達成されているのであろうか。物質の性質を述べる時、見ることによって得られる情報だけでは不十分であり、触ることによって得られる情報も当然必要であると考えられる。肉眼で分子を見ることができないように、手で分子に触ることはできない。分子を見るには電磁波や電子などを用いた。分子に触るには、他の原子や分子など、ある程度の大きさを持つ粒子を近づける手法が考えられる。最近では、走査トンネル顕微鏡 (STM) や 原子間力顕微鏡 (AFM) といった技術が登場し、固体表面に触れて像を得ることに成功しているが、その像を粒子間の相互作用という立場から解釈することは困難である。そこで固体表面ではなく孤立した分子に触る別の方法を考えねばならない。その一つとして希ガスの準安定励起原子 A^* を試料分子 M に衝突させる方法がある。



この衝突において、上式のようにイオン化が起こることが知られており、ペニングイオン化反応と呼ばれる。

ペニングイオン化反応は、分子衝突に伴うエネルギー移動の過程である

ため、その放出電子の運動エネルギーを分析すれば、分子と原子との間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と予想される。つまり、希ガスの準安定励起原子で分子に触ってみるのである。これは、将来、原子や分子を自由に操って新たな機能分子を作り出す技術を確立させるための基礎研究として重要な位置にあると思われる。

当研究室では、ヘリウムの準安定励起原子である $\text{He}^*(2^3\text{S})$ を用いて、分子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用ポテンシャルの異方性を実験的に観測することに成功した。つまり $\text{He}^*(2^3\text{S})$ で分子に触れてみると、場所によって違った感触が得られるということである。特にカルボニル化合物は $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と非常に強い引力的相互作用をする部位を持つことがわかり、分子をつまんで運ぶにはどうすればいいかと考えさせてくれる。化学は日常生活において思いもつかない極微の世界を目の当たりにしてくれる。さらに、この相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報から引き出される知見は、分子に「触る」ということに留まらない。光電子スペクトルの帰属、つまり、分子軌道のエネルギー準位について正確な情報を与えてくれる。

本研究では、試料として主に共役カルボニル化合物を取り上げ、相互作用ポテンシャルの異方性を利用した光電子スペクトルの帰属を行った。そして相互作用ポテンシャルが分子軌道のエネルギー準位に依存して変化することを見いだした。

第2章 原理

§ 2. 1 光電子分光法

通常の分光法とは、紫外線・可視光線・赤外線などの電磁波の波長を分析することを言うが、電子の運動エネルギーを分析する方法を電子分光法という。電子分光法において、プリズムや回折格子といった分光器に対応する装置は、透過できる電子のエネルギーを設定して、特定の運動エネルギーを持った電子のみを通過させる機能を持つもので、質量分析計の分析器によく似ている。電子分光法には、一定のエネルギーの電子を試料に照射し、散乱された電子がもとの電子と比べて失ったエネルギーを調べる電子エネルギー損失分光法 (EELS) などがある。その中でも光イオン化によって放出された電子の運動エネルギーを分析する方法は、光電子分光法と呼ばれ、イオン化エネルギーの測定など、原子や分子についてさまざまな情報を得るために用いられている。光電子分光法はイオン化源の違いによって、X線を用いるX線光電子分光法や、紫外線を用いる紫外光電子分光法などに分類される。

X線光電子分光法 (XPS) は、例えば Mg の K_{α} 線 (1253.6eV) のようにエネルギーの大きい光を用いるため、価電子だけでなく内殻の電子も放出させることができる。XPSで測定されるスペクトルにおいて、内殻軌道に対応するピークは原子の種類によって固有な位置にほぼ定まっているため、XPSは試料の元素分析に利用される。また内殻軌道のピーク位置は分子内の各原子の環境の違いによりわずかにシフトするため、構造解析、表面分析、さらには反応生成物の追跡や ppb オーダーの微量分析にも利

用されている。

光源として紫外線を用いる紫外光電子分光法 (UPS) は、内殻の電子を放出させることはできないが、光子のエネルギーがかなり小さくなるため、測定する光電子の運動エネルギーは小さく、分解能がはるかに向上する。このため振動構造などを分離することが可能となり、電子状態の詳細を知る手がかりを与える。

本研究で測定した紫外光電子スペクトル (UPS) は、光源としてヘリウム $2^1P \rightarrow 1^1S$ 遷移に相当する He I 共鳴線 (21.22eV) を用いた。

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 (Ultraviolet Photoelectron Spectrum) を用いる。

§ 2. 2 ペニングイオン化電子分光法

オランダの F. M. Penning は、1927年、希ガスの放電の研究を行っている際に、プラズマ中において希ガスの準安定励起原子がイオン化源として振る舞うことを見出した^[1]。



上式において、 A^* は希ガスの準安定励起原子、 M は試料分子または原子を表す。この反応はペニングイオン化反応と呼ばれ、準安定励起原子の励起エネルギー $E(A^*)$ が分子のイオン化エネルギーよりも大きいときに起こる。最も大きな励起エネルギーを持つのはヘリウムの準安定励起原子の一つである $He^*(2^3S)$ ($E(A^*)=19.82\text{eV}$) で、衝突させるのに十分な寿命 ($\tau=3.8 \times 10^2 \text{ s}$) を持っており、ペニングイオン化に関する研究で特によく利用される。ペニングイオン化電子分光法 (PIES) は、ペニングイオン化反応によって放出された電子の運動エネルギーを分析する電子分光法で、1966年、Čermák によって考案された^[2]。この反応は1電子のイオン化をもたらす点で光イオン化に似ており、電子は質量が小さいため、この過程の過剰エネルギーはほとんど電子の運動エネルギーとなる。実際、ペニングイオン化電子スペクトル (PIES) は図 2.1 に示したように光電子スペクトルと似ているが、大きさを持ち、相互作用を及ぼしあう粒子どうしの衝突過程であることが PIES を特徴づけている。

ペニングイオン化電子スペクトルの相対バンド強度は、試料分子の電子分布と関係がある。 $He^*(2^3S)$ によるペニングイオン化は $2^3S \rightarrow 1^1S$ 遷移が

スピン禁制のため図 2.2 のような電子交換型の機構で起こることが知られている¹³⁾。この図は、分子 M のある被占軌道 ϕ_a から $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の 1 s 軌道へ電子遷移が起こり、同時に $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の 2 s 軌道から電子が放出されることを表している。このため、相対バンド強度は、分子 M と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の 1 s 軌道との重なり大きさに支配されると考えられ、 ϕ_a のように分子表面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、 ϕ_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、対応するバンドの相対強度が小さくなる。つまりペニングイオン化電子スペクトルの相対バンド強度は分子軌道の立体的な広がりを反映する。Ohno らはこの電子交換モデルに基づき、相対バンド強度に注目する立場から、イオン化の終状態に直接関係のない共通因子を無視し、統計的概念を導入することによって、ペニングイオン化における相対反応性を近似的に取り扱う EED (Exterior Electron Density) モデルを提唱した¹⁴⁾。このモデルでは各分子軌道 ϕ_i について次式により求めた EED 値がペニングイオン化電子スペクトルにおいて各分子軌道に対応するバンド強度を反映すると考える。

$$(\text{EED})_i = \int_{\text{EXT}} |\phi_i(r)|^2 dr \quad (2.2)$$

ここで EXT は分子表面の外側の空間を表す。Ohno らは不飽和炭化水素などのペニングイオン化電子スペクトルの相対バンド強度と EED の値を比較し、よい一致を見出した¹⁵⁾。

以下で 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 (Penning Ionization Electron Spectrum) を用いる。

ペニングイオン化過程における相互作用ポテンシャルは、分子 M を球対称であると仮定すると、図 2.3 のようなポテンシャル曲線で説明できる¹⁶⁾。 $V^*(R)$ は M と A^* の相互作用ポテンシャル、 $V^+(R)$ は M^+ と A の相互作用ポテンシャルを表している。図 2.3 の矢印で示したように分子 M と希ガスの準安定励起原子 A^* が近づいて距離 R においてイオン化が起こり、 M^+ と A が離れていく過程を考えると、放出電子の運動エネルギー $\epsilon(R)$ は、

$$\epsilon(R) = V^*(R) - V^+(R) \quad (2.3)$$

と表すことができる。 $\epsilon(\infty)$ は相互作用のない光イオン化による放出電子の運動エネルギーに相当すると考えることができるので、 $\epsilon(\infty)$ を A^* の励起エネルギー $E(A^*)$ と分子 M のイオン化エネルギー $IP(M)$ を用いて、

$$\epsilon(\infty) = V^*(\infty) - V^+(\infty) = E(A^*) - IP(M) \quad (2.4)$$

と表すことができる。よって 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） ΔE は、

$$\Delta E = \epsilon(R) - \epsilon(\infty) \quad (2.5)$$

となる。この UPS と PIES のピークシフトを調べることで、分子 M と希ガスの準安定励起原子 A^* との相互作用ポテンシャル $V^*(R)$ について知ることができる¹⁷⁾。相互作用が引力的であれば ΔE の値は負となり、斥力的であれば ΔE の値は正となる。

本研究では、相互作用ポテンシャル曲線に井戸があることを「相互作用が引力的である」、井戸がないことを「相互作用が斥力的である」と表現する。

§ 2. 3 速度分解ペニングイオン化電子スペクトル

ペニングイオン化反応は大きさを持った粒子どうしの衝突によって起こるため、大きい衝突エネルギーによる PIES と、小さい衝突エネルギーによる PIES を測定して比較すれば、試料分子と希ガスの準安定励起原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と考えられる。ペニングイオン化電子スペクトルの温度依存性の実験は H. Hotop らが速度分布の異なる二種類の励起原子ビーム源を用いて行っているが、速度成分の重なりが大きいため十分に速度分解されたスペクトルとは言い難い。K. Ohno らは、試料分子に衝突させる準安定励起原子ビーム成分の飛行時間 (TOF) 差を利用して、速度分解ペニングイオン化電子スペクトル (CERPIES : Collision Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectra) の測定に成功した¹⁸⁾。

§ 2. 4 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

ペニングイオン化反応における全イオン化断面積は、飛行時間法を利用した交差ビームを用いて研究されたが⁹¹⁾、flowing afterglow 法による測定値と著しい違いがあった。この不一致は Illenberger と Niehaus によってイオン化断面積の衝突エネルギー依存性で説明できることが示された¹⁰⁾。

R. E. Olson の半経験的な計算によると、 $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S})$ とアルゴン原子の系におけるイオン化断面積の衝突エネルギー依存性は図 2.4 のような、3 つのエネルギー領域に分けて考えることができる¹¹⁾。ここでは、衝突エネルギーの小さい領域の方から I、II および III と名前をつけた。

I の領域ではイオン化断面積は衝突エネルギーの増加に伴って減少する。これは定性的に、 He^* の速度が小さいと相互作用ポテンシャルの引力の影響を受けて、イオン化の起こりやすい領域を通過する割合が高くなるためと考えられる。一方、 He^* の速度が大きいときは相互作用ポテンシャルの引力の影響を受けにくいので、イオン化の起こる領域を通過する割合は低くなり、衝突エネルギーが増加するとイオン化断面積は小さくなる。

衝突エネルギーがさらに増加すると II の領域となり、イオン化断面積は衝突エネルギーの増加に伴って大きくなる。衝突エネルギーが大きいとトラジェクトリは弾性散乱的になり、衝突パラメータが小さいときの衝突が特に有効となる。このとき、衝突エネルギーが大きいほど原子や分子への最近接距離が小さくなり、イオン化断面積は増加する。

III の領域では衝突エネルギーが非常に大きいため斥力的な相互作用ポテ

ンシャルは剛体的となり、試料と He^* の相互作用時間は相対速度に反比例して小さくなる。したがってイオン化断面積は衝突エネルギーの $-1/2$ 乗に比例する。

このようにペニングイオン化反応におけるイオン化断面積の衝突エネルギー依存性は、相互作用ポテンシャルの性質によって変化する。図 2.5(a) に示すように引力的な相互作用により He^* が試料に引き寄せられて反応する効果があるときは、イオン化断面積は衝突エネルギーの増加に伴って減少する。これは I の領域に相当する。図 2.5(b) に示すように相互作用ポテンシャルの斥力性が重要な場合、イオン化断面積は衝突エネルギーの増加に伴って大きくなる。これは II の領域に相当する。

標的が原子の場合は相互作用ポテンシャルは球対称であるが、分子の場合には異方性がある。分子軌道の立体的な広がりや相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報は、観測する電子の運動エネルギーを固定しイオン終状態を選別した部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS : Collision Energy Dependence of Partial Ionization Cross Sections) を測定することで得られる^[12]。ペニングイオン化反応は分子表面の外側への電子密度の広がりが大きい部位で起こる。このことから、ある運動エネルギーを持って放出された電子がどの分子軌道からのイオン化によって生成したかが分かれば、分子のどの部位でイオン化が起こったかをほぼ特定することができる。したがって CEDPICS を測定すれば、イオン化した分子軌道が空間的に広がっている方向における 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。

§ 2.5 リチウム原子との相互作用ポテンシャル計算

分子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用ポテンシャルを求める計算は、水素分子では実現しているが^[13-16]、より複雑な分子では困難である。本研究では試料分子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用ポテンシャル計算を、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の代わりにリチウム原子 $\text{Li}(2^2\text{S})$ を用いて HF/4-31++G** レベルで行った。分子に対して特定の方向からリチウム原子を近づけて計算を行うと、その方向における相互作用ポテンシャル曲線が得られる。この計算結果を CEDPICS の結果（実測値）と比較検討した。なお分子の構造は、リチウム原子が近づいても変わらないものと仮定した。

$\text{He}^*(2^3\text{S})$ の代わりにリチウム原子を用いたのは励起状態の計算を回避するためであるが、相互作用ポテンシャル計算ではよい近似値を与える^[17]。衝突過程で重要なのは内殻の電子ではなく価電子で、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ とリチウム原子はよく似た電子配置をとっていて、分子との相互作用に関して類似性があり、原子とのポテンシャルの井戸の深さと位置は $\text{He}^*(2^3\text{S})$ とリチウム原子でよく似ていることが知られている^[18,19]。 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と $\text{Li}(2^2\text{S})$ の類似性は以前からも指摘されており^[20]、最外殻の $2s$ 軌道に電子が1個入っていることと、 $2s$ 軌道の電子が $1s$ 軌道に遷移することができないことから考えても定性的に理解できる。

なお、相互作用ポテンシャル計算に限らず本研究で行った *ab initio* 分子軌道計算にはアプリケーションプログラムパッケージとして Gaussian 92 を、電子計算機（ワークステーション）は HEWLETT PACKARD Apollo 9000 シリーズ 700（CPU：HP model 715/75, 主記憶容量：64 MB）を用いた。

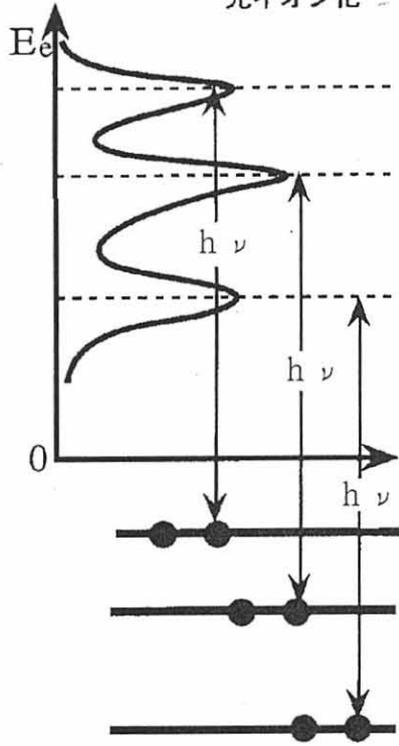
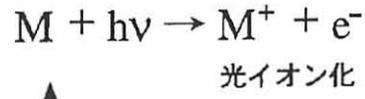
第 2 章の文献

- [1] F. M. Penning *Naturwissenschaften* **1927**, *15*, 818.
- [2] V. Čermák *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3781.
- [3] H. Hotop and A. Niehaus *Z. Phys.* **1969**, *228*, 68.
- [4] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4555.
- [5] K. Ohno, S. Matsumoto, and Y. Harada *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4447.
- [6] Z. Herman and V. Cermak *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1966**, *31*, 649.
- [7] A. Niehaus *Bar. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 632.
- [8] T. Takami and K. Ohno *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6523.
- [9] A. Pesnelle, H. Hourdin, G. Watel, and C. Manus *J. Phys. B* **1973**, *6*, 326.
- [10] E. Illenberger and Niehaus *Z. Phys. B.* **1975**, *20*, 33.
- [11] R. E. Olson *Phys. Rev. A* **1972**, *6*, 1031.
- [12] K. Mitsuke, T. Takami, and K. Ohno *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1618.
- [13] A. P. Hickman, A. D Isaacson, and W. H. Miller *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*,
1483.
- [14] A. P. Hickman, A. D Isaacson, and W. H. Miller *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*,
1492.
- [15] A. P. Hickman, A. D Isaacson, and W. H. Miller *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*,
370.
- [16] J. S. Cohen and N. F. Lane *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 586.
- [17] T. Pasinszki, H. Yamakado, and K. Ohno *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*,
12718.

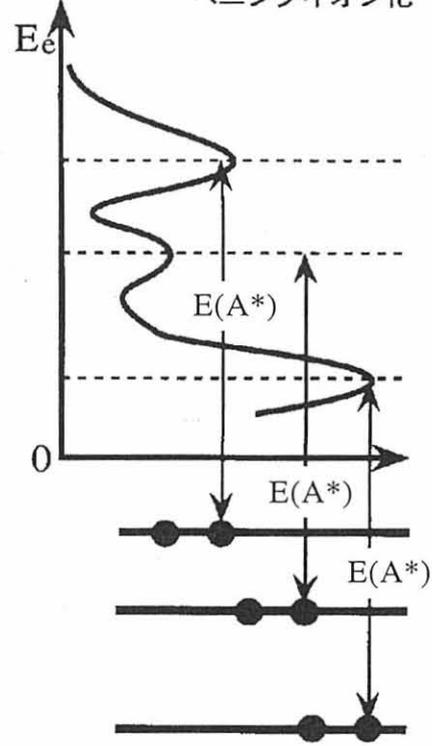
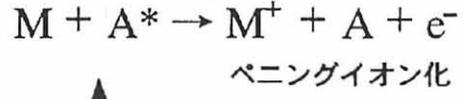
[18] H. Hotop *Radiat. Res.* **1974**, *59*, 379.

[19] A. Niehaus *Adv. Chem. Phys.* **1981**, *45*, 399.

[20] H. Haberland, Y. Lee, and P. E. Siska *Adv. Chem. Phys.* **1981**, *45*, 487.



He I (21.22eV)



He*(2³S, 19.82eV)

図 2.1 UPS と PIES

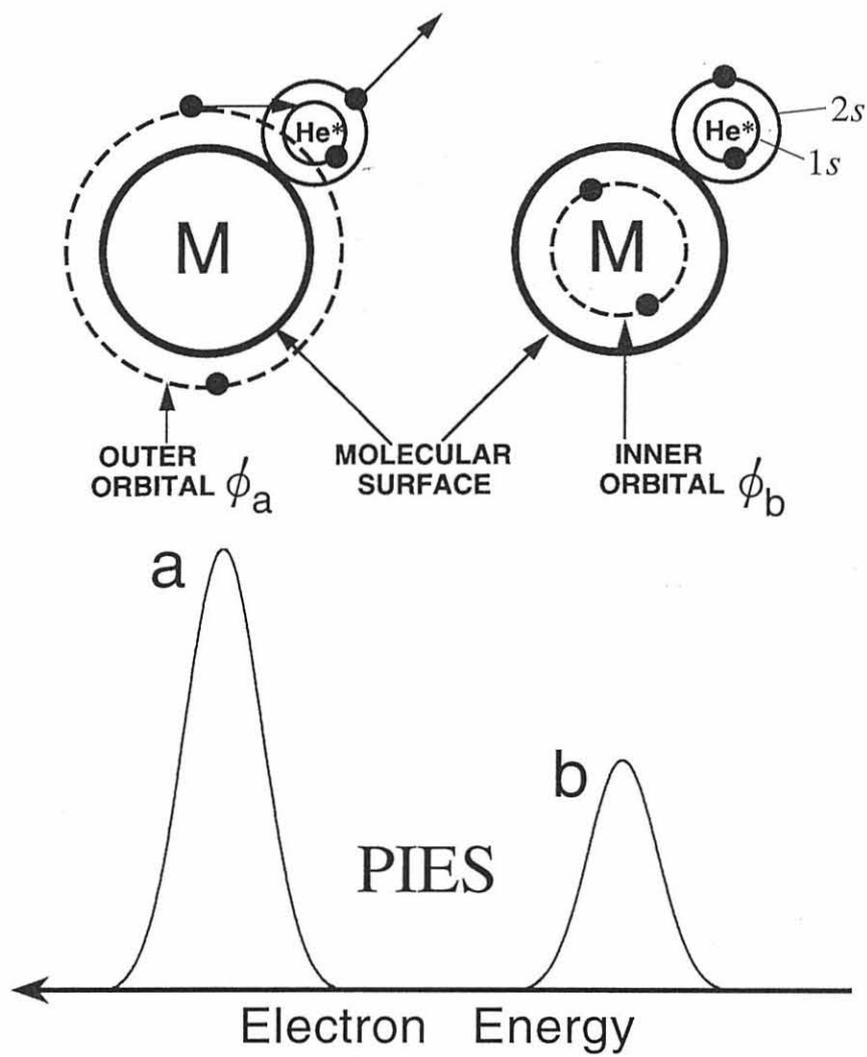


図 2.2 電子分布と PIES の相対バンド強度との関係

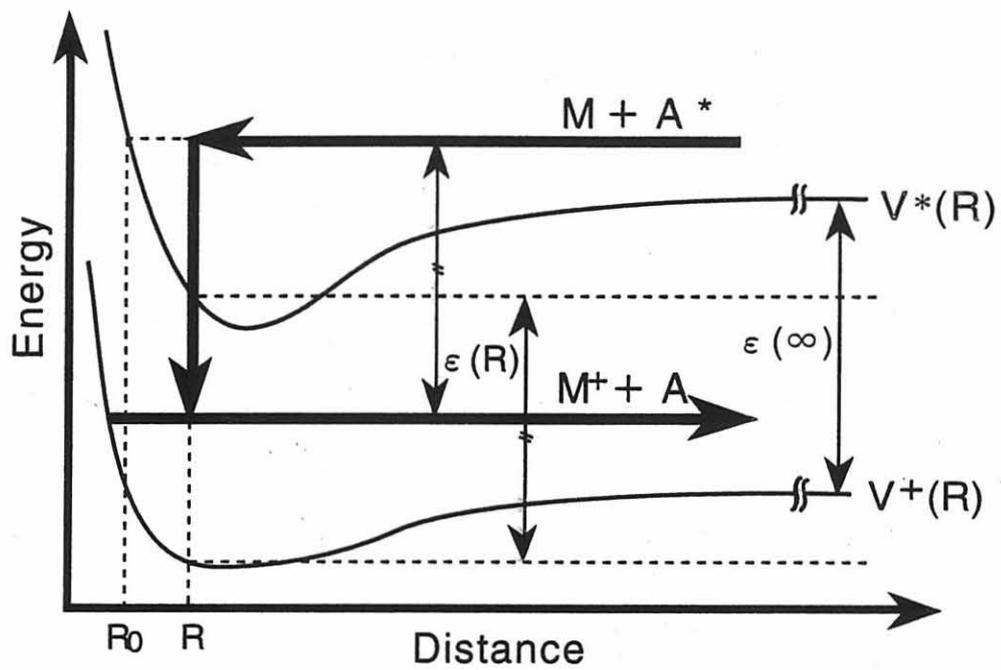


図 2.3 ペニングイオン化過程における相互作用ポテンシャル曲線

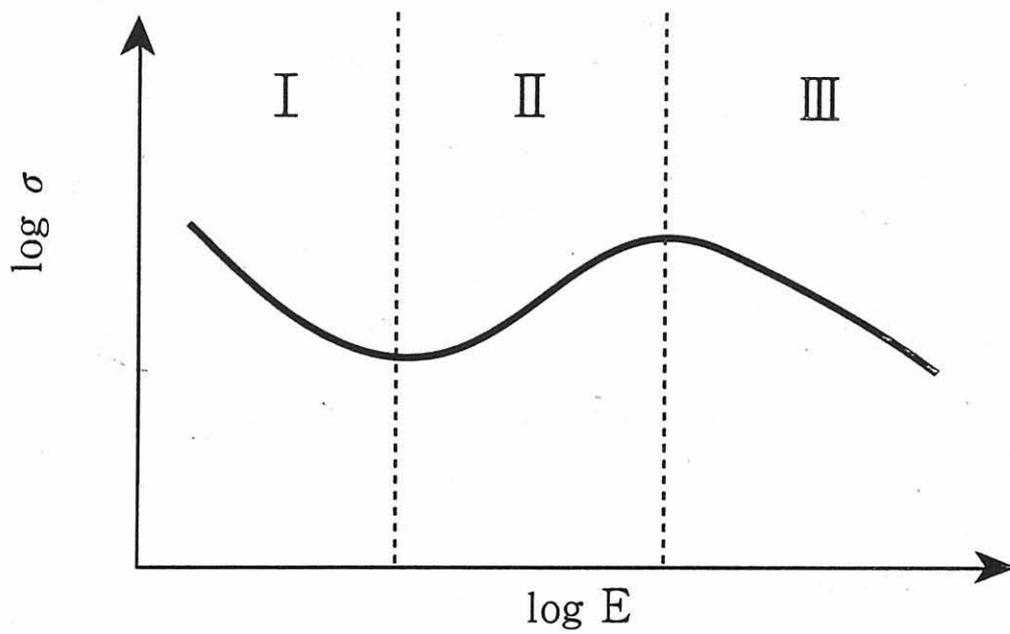


図 2.4 アルゴン系におけるイオン化断面積の衝突エネルギー依存性

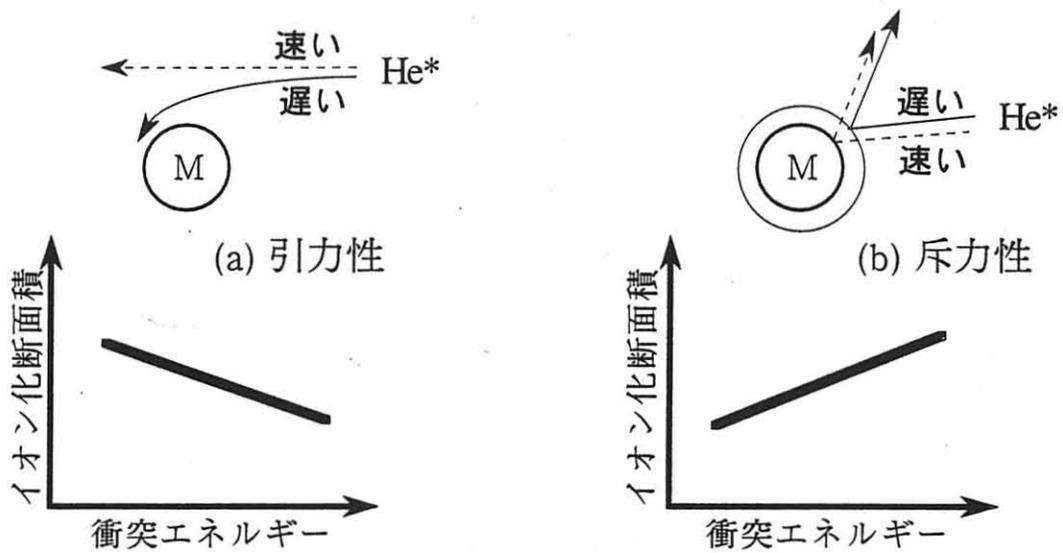


図 2.5 ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性

第3章 実験

§ 3. 1 実験装置

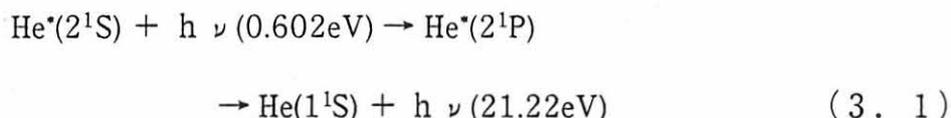
本研究で用いた実験装置^[1-4]の概略図を図 3.1 に示す。この装置によってペニングイオン化電子分光、および、He I 共鳴線 (584 Å, 21.22eV) による紫外光電子分光を行うことができる^[5]。真空槽は 3 段に差動排気されており、それぞれ、希ガスの準安定励起原子ビーム源、メカニカルチョッパーとクエンチランプ、衝突室が設置されている。

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 (ノズル放電励起源) によって生成した。放電条件は、ヘリウムの押し圧が 25Torr で、400V、60mA とした。ノズルとスキマーの距離は 10.0mm で、穴の直径はそれぞれ、1.0mm、0.5mm である。

速度分解ペニングイオン化電子スペクトル、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定では、準安定励起原子ビームをメカニカルチョッパーによりパルス化して飛行時間を求めた。メカニカルチョッパーは直径 100.0mm、厚さ 0.2mm の真鍮製の円盤に幅 2.0mm、深さ 5.0mm のスリットを 4 カ所あけた単一スリットチョッパーを用いた。チョッパーは正弦波と余弦波を入力して用いるシンクロナスモーター (Globe Industries (USA), 18A1003-2) によって、数百 Hz で回転させて使用した。

クエンチランプは $\text{He}^*(2^1\text{S})$ を除去するために用いた。放電によって生成されたヘリウムの準安定励起原子はほとんどが 2^3S であるが、 2^1S も含まれている。 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ はヘリウムの放電によって発生する赤外線 (0.602eV, $2^1\text{P} \rightarrow 2^1\text{S}$) を照射することにより 2^1P 状態に励起し、引き続き $2^1\text{P} \rightarrow 1^1\text{S}$

遷移が高い確率で起こることにより、選択的に消滅させることができる。
He*(2³S) の場合は 2¹P 状態への遷移が光学的に禁制遷移なので除去されな
い。



さらに、ビームを 1000V の電圧をかけた荷電粒子偏向板に通すことで、
イオンと電子を除去した。He*(2³S) ビームはチョッパーから 504mm 下流
にある衝突室に導かれる。衝突室は μ メタルによって地磁気から遮蔽され
ている。

本研究ではペニングイオン化によって生成した電子のうち、ビーム軸に
対して 90° 方向に放出された電子を同心半球型電子エネルギー分析器で
検出した。電子エネルギー分析器の分解能は、Ar⁺(²P_{3/2}) の He I 紫外光
電子スペクトルの半値幅 (FWHM) から 40meV であるの見積もることが
できた。また、電子エネルギー分析器の透過率の補正は、既に補正された
He I 紫外光電子スペクトルと本測定装置で測定した He I 紫外光電子スペ
クトルとを比べ、各バンドの相対強度比から定めた透過率曲線を用いた。

なお本研究では、難揮発性化合物の測定のため、衝突室のさらに下流に
ファラデーカップ (ステンレス製, 25mm×85mm, 0.2t) を取り付けた。
ステンレス板はシャーシとは絶縁されており、電流計を介して接地されて
いる。従来、衝突室における試料圧は熱陰極型電離真空計 (イオンゲー
ジ) に観測される圧力でモニタしていたが、難揮発性化合物の圧力は衝突
室から離れたイオンゲージには観測されにくい。そのため、試料を流して

いないときと流しているときの He⁺ ビーム強度の違いをファラデーカップで観測し、適当な試料の流量を決めた。。

各真空槽の真空排気系と到達真空度を以下にまとめる。

- (1) ビーム源のある真空槽……油拡散ポンプ (ULVAC, ULK-06A)、補助ポンプとしてメカニカルブースター (ULVAC, PMB-001b) と油回転ポンプ (DAIA, GRP-800) を用い、到達真空度は 1×10^{-6} Torr
- (2) チョッパーとクエンチランプのある真空槽……油拡散ポンプ (ULVAC, ULK04A)、補助ポンプとして油回転ポンプ (丸山真空, CP-300N) を用い、到達真空度は 5×10^{-7} Torr
- (3) 衝突室のある真空槽……油拡散ポンプ (ULVAC, ULK06A) とターボ分子ポンプ (島津, TMP-250HC)、補助ポンプとして油回転ポンプ (島津, GDP-360) を用い、到達真空度は 3×10^{-7} Torr

§ 3. 2 速度分解ペニングイオン化電子スペクトルの測定法

速度分解ペニングイオン化電子スペクトル (CERPIES) の測定は、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ ビーム成分の飛行時間差を利用して特定の時間幅のゲートを設けて速度選別し、放出された電子の運動エネルギーを分析する^[4,5]。測定概念図を図 3.2 に示す。図の上の方に示した $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の速度分布で、斜線で示した $\text{He}^*(2^3\text{S})$ によってイオン化した電子のみを検出して CERPIES を得る。本研究では、約 100meV の衝突エネルギーによる COLD スペクトルと、約 200meV の衝突エネルギーによる HOT スペクトルを測定した。なお、メカニカルチョッパーでビームをパルス化した上に、特定の飛行時間の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ しか利用していないため、電子エネルギー分析器の分解能を約 250meV に落として測定した。COLD スペクトルと HOT スペクトルはそれぞれ独立に測定し、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) を用いて強度の規格化を行った。

§ 3. 3 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定法

$\text{He}^*(2^3\text{S})$ によるペニングイオン化反応で放出される電子の強度 I_{e^-} は次式で表される。

$$I_{e^-} \doteq -d n_{\text{He}^*} / dt = \sigma v_r n_{\text{He}^*} n_M \quad (3. 2)$$

ここで、 n_{He^*} 、 n_M はそれぞれ He^* 、標的分子 M の単位体積あたりの原子および分子の数で、 v_r は相対速度、 σ はイオン化断面積である。

n_{He^*} は、 He^* の強度 I_{He^*} と He^* の速度 v_{He^*} から、

$$n_{\text{He}^*} = I_{\text{He}^*} / v_{\text{He}^*} \quad (3. 3)$$

となるので、任意の相対速度 v_r におけるイオン化断面積 $\sigma(v_r)$ を実験的に求めるための式は c を比例定数とすると、

$$\sigma(v_r) = c \left\{ I_{e^-(v_{\text{He}^*})} / I_{\text{He}^*(v_{\text{He}^*})} \right\} \left\{ v_{\text{He}^*} / v_r \right\} \quad (3. 4)$$

と表すことができる。相対速度 v_r は、 He^* と M が Maxwell-Boltzmann 分布をしていると仮定し、 90° 方向から衝突することから、

$$v_r^2 = v_{\text{He}^*}^2 + 3 k_B T / m \quad (3. 5)$$

で求められる。ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 m は試料分子の質量である。衝突エネルギー E は v_r 、および He^* と M の換算質量である μ から求めることができる。

$$E = (1/2) \mu v_r^2 \quad (3. 6)$$

以上から、 He^* の任意の速度 v_{He^*} における I_{He^*} とイオン化によって放出された電子の強度 I_{e^-} が分かればイオン化断面積の衝突エネルギー依存性 CEDPICS を実験的に求めることができる。本研究では、電子の運動

エネルギーを選別して検出することでイオン終状態を選別した。

実際の CEDPICS の測定は図 3.3 に示したような以下の方法（電子エネルギー分析器の分解能は 250meV）で行った。

- (1) 試料の代わりに衝突室に挿入したステンレス板から He^+ によるペニングイオン化で放出された電子を検出して、 He^+ の速度分布（飛行時間スペクトル）を得る。これは He^+ の速度に対して電子の速度が非常に大きいことによる。なお、衝突エネルギーが 1000meV 以下の領域における金属表面からのペニングイオン化は、速度依存性を示さないことが分かっている¹⁶⁾。零点付近に小さなピークが見られるが、これは He I 共鳴線によるもので時刻原点の校正に用いた。
- (2) 試料から放出された電子の He^+ の速度に対する分布をエネルギー選別して測定する。
- (3) (1)と(2)で得られた強度比から、ペニングイオン化反応における部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を計算する。

§ 3. 4 試薬

本研究で用いた試薬などについて以下に述べる。

- (1) ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 、He I 共鳴線、クエンチランプの赤外線 ($h\nu = 0.602\text{eV}$) には、純ヘリウム (99.9999%, $\text{O}_2 < 0.05\text{ppm}$, $\text{N}_2 < 0.1\text{ppm}$, $\text{CO} < 0.02\text{ppm}$, $\text{CO}_2 < 0.02\text{ppm}$, $\text{CH}_4 < 0.01\text{ppm}$) を用いた。
- (2) アクロレイン $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ は、東京化成 90% を用いた。この試料には重合防止剤としてヒドロキノン $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (沸点 285°C) が含まれているが、アクロレイン (沸点 53°C) に比べ沸点が非常に高いため、気相の電子分光には影響がないものとして取り扱った。
- (3) 無水マレイン酸 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ は、半井化学 (ナカライテスク) 試薬特級 99.0% を用いた。
- (4) 無水コハク酸 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ は、和光純薬 特級 98.0% を用いた。
- (5) *p*-ベンゾキノン $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ は、関東化学 $>98.0\%$ を窒素置換中 $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で真空昇華精製して用いた。
- (6) アセトン CH_3COCH_3 は、ナカライテスク スペクトル用 99.7% を用いた。
- (7) メチルビニルエーテル $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$ は、東京化成 $>99\%$ を用いた。

第3章の文献

- [1] K. Mitsuke, T. Takami, and K. Ohno *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1618
- [2] K. Ohno, T. Takami, K. Mitsuke, and T. Ishida
J. Chem. Phys. **1991**, *94*, 2675
- [3] T. Takami, K. Mitsuke, and K. Ohno *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 918
- [4] T. Takami and K. Ohno *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6523
- [5] T. Pasinszki, H. Yamakado, and K. Ohno *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12718
- [6] J. M. Alvarino, C. Hepp, M. Keriesen, B. Staudenmayer, F. Vecchiocattivi,
and V. Kempter *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 765

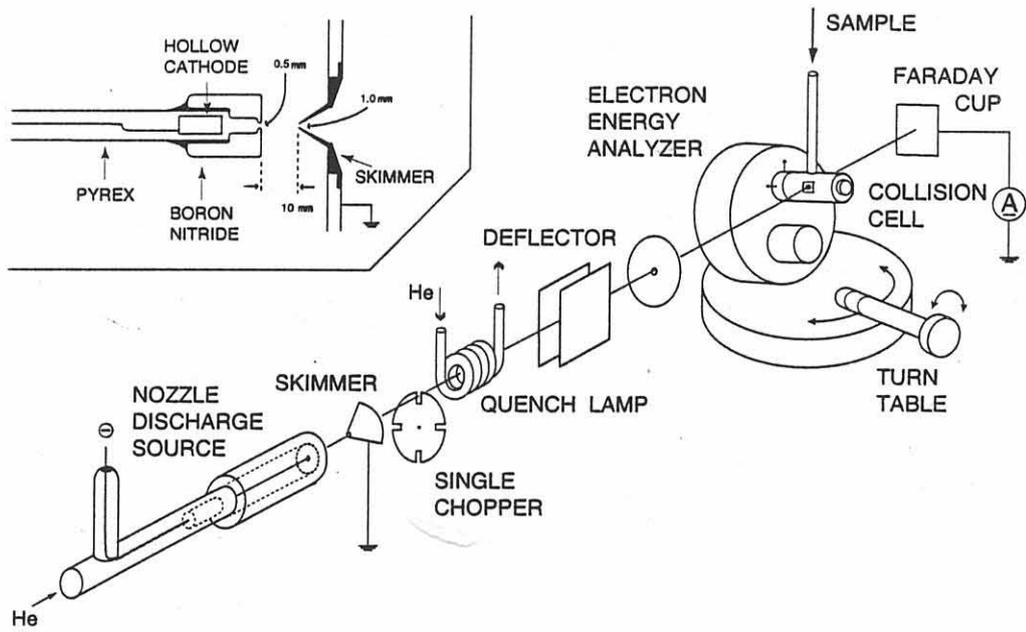


図 3.1 実験装置の概略図

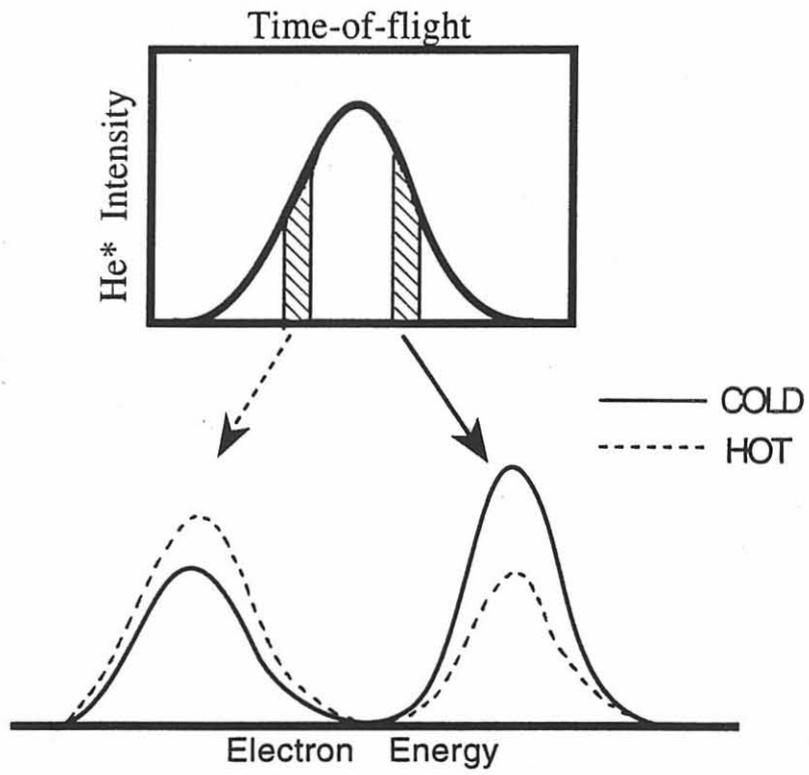


図 3.2 速度分解ヘニングイオン化電子スペクトルの測定概念図

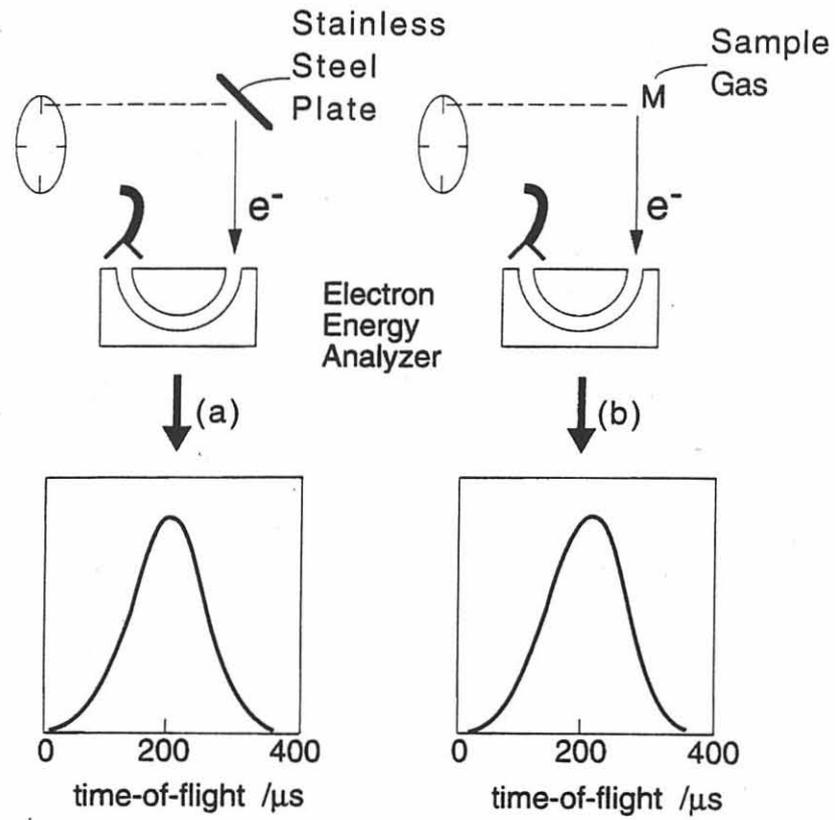


図 3.3 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定法
 (a) He⁺ の飛行時間スペクトルの測定
 (b) 試料 M から放出される電子の強度分布の測定

第4章 結果と考察

§ 4. 1 ホルムアルデヒド

最も簡単なカルボニル化合物であるホルムアルデヒド HCHO について、ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ を用い、ペニングイオン化反応における部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 CEDPICS を測定した。ホルムアルデヒドは、室温で刺激臭のある無色の気体であるが、実験ではオゾンを作用させて作られる白色固体のパラホルムアルデヒド $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ を、リボンヒーターで軽く加熱することによりホルムアルデヒドを取り出した。UPS、PIES は K. Ohno らによって測定されている^[1]が、ここでは T. Takami らによって測定された^[2] 速度分解ペニングイオン化電子スペクトル (CERPIES) を、本研究で得られた CEDPICS によって規格化したものを図 4.1 に示す。高い衝突エネルギー (平均 210 meV) によるスペクトルを破線で、低い衝突エネルギー (平均 94 meV) によるスペクトルを実線で表した。

ホルムアルデヒドはカルボニル基 (炭素酸素二重結合) に 2 つの水素原子が結合した簡単な構造であるため、19.82 eV の励起エネルギーを持つ $\text{He}^*(2^3\text{S})$ によってイオン化される分子軌道は 4 つのみで、スペクトルのバンドの分離がいい。そのため、カルボニル基近傍の基本的な性質を知ることのできる化合物である。分子軌道計算、リチウム原子との相互作用ポテンシャル計算に必要な分子構造は、マイクロ波スペクトルのデータ^[3]を用いた。

ホルムアルデヒドの紫外光電子分光スペクトルの帰属は K. Kimura ら

によってなされていて¹⁴⁾、その帰属が PIES にも対応する。バンド2がバンド1に比べて幅が広いのは、バンド1が酸素原子の非結合性軌道 ($2b_2, n_o$) に帰属されているのに対し、バンド2はC=O結合を形成している結合性軌道 ($1b_1, \pi_{CO}$) に帰属されており、その振動構造がバンドの幅を広げていると考えられる。また、バンド3はPIESにおいて非常に強い強度を示すが、これはC=O結合軸方向に、分子表面の外側への電子密度の広がりが大きいためで、分子軌道計算から得られた結果をもとに作図した電子密度マップとよく対応している。さらにバンド3は、強度が大きい上にヘリウムの準安定励起原子との引力的相互作用のためPIESはUPSと比べると -120meV シフトしており (低電子エネルギー側へ)、強度の弱いバンド4と重なっている。バンド4はCH単結合を形成している結合性軌道 ($1b_2, \sigma_{CH}$) と帰属される。

これら4つのバンドのCEDPICSを、分子軌道の模式図、電子密度マップとともに図4.2に示した。分子軌道の模式図において破線は、紙面に垂直な p 軌道を表しており、位相の違いは線の太さで表現している。電子密度マップの太線で示した分子表面は原子の van der Waals 半径で近似している。得られた4つのCEDPICSはどれも、部分イオン化断面積が衝突エネルギーに対し負の依存性を示しているが、その傾きには違いが見い出された。CEDPICSの傾きを表す m 値を表1にまとめた。

ペニングイオン化反応は、§2.2で述べたように、標的分子軌道とヘリウムの準安定励起原子の内殻の空の軌道 ($1s$ 軌道) との重なりに支配される。電子密度の分子表面から広がりが大きな箇所において反応が最も起

こり易く、それぞれのイオン化状態が効率よく生成する $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の近づいてくる方向を、電子密度マップに矢印で示した。この矢印と CEDPICS の傾き m 値の比較から、引力的相互作用は酸素原子近傍で支配的であることが分かる。PIES のバンド 1、バンド 2、バンド 3 は UPS に対しそれぞれ -120meV 、 -70eV 、 -120meV のピークシフトが観測されており、このことから引力的な相互作用が働いていることが分かる。

Takami ら^[2] は、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の等高線マップを描いてその解析を行っているが、それによると、酸素原子近傍にあるポテンシャルの井戸は分子面外方向よりも分子面内方向に広がっている。電子密度が分子面内に広がっている $2b_2$ 軌道と分子面外に広がっている $1b_1$ 軌道では、前者の方が CEDPICS の負の傾きが大きく、かつ、ピークシフトも大きい。この結果は Takami らの解析と一致しており、引力は酸素原子上 $s p^2$ 混成の非結合電子対によるものであると考えられる。図 4.3 に、カルボニル基の異なる 3 方向からリチウム原子を近づけたときの相互作用ポテンシャルがその距離によってどう変わるかを示した。計算は、ホルムアルデヒド分子の構造はリチウム原子が近づいても変わらないものと仮定し、HF/4-31++G** レベルで行った。最も引力的な相互作用が強いと思われるのは、 $\text{C}=\text{O}$ 結合軸方向から近づいた場合で、約 -300meV もの深い井戸を掘っている。これは σ_{CO} の性質を持つ分子軌道 ($5a_1$) に対応する。また、酸素原子に対して、 $\text{C}=\text{O}$ 結合軸に垂直かつ分子面内の方向から近づけた場合は、井戸を掘らないものの、ポテンシャル曲線は下に引っ張られたような形をしている。2.2 Å 付近の小

さな井戸は分子面内方向に広がったポテンシャルの井戸による。これは n_o の性質を持つ分子軌道 $2b_2$ に対応する。C=O結合の中心に対して、C=O結合に垂直かつ分子面外から近づけた場合のポテンシャル曲線は下に引っ張られたような形をしておらず、引力的相互作用は弱いと考えられる。こらは π_{CO} の性質を持つ分子軌道 $1b_1$ に対応する。つまり、図4.3に示したカルボニル基近傍の3方向と、リチウム原子との引力的相互作用の大きさについて、

$$z \text{ 方向 } (\sigma_{CO}) > y \text{ 方向 } (n_o) > x \text{ 方向 } (\pi_{CO}) \quad (4.1)$$

という、はっきりした異方性が計算によって見いだされた。z, y および x方向からの衝突は、それぞれ、主に、 σ_{CO} 、 n_o 、 π_{CO} の性質を持つ分子軌道からイオン化が起こる。各分子軌道に対応するバンドはバンド3、バンド1、バンド2で、CEDPICSの傾き m (実測値) はそれぞれ -0.44 、 -0.36 、 -0.29 であり、計算によって得られた式(4.1)の傾向とよく一致している。CEDPICSにおけるこの傾向は、他のカルボニル化合物の光電子スペクトルの帰属をつけるときに非常に重要であると考えられる。

CEDPICSの負の傾きが最も大きなバンド3は、他の3つのバンドと比べるとPIESの強度が非常に大きい。これは、分子表面の外側への電子密度の広がりが大きいためだけでなく、強い引力的相互作用によって、 $He^*(2^3S)$ を引き込んでイオン化反応が起こっていることにもよる。バンド3の次に負の傾きが大きなバンド1 ($2b_2$) は、節面が分子表面の外側に向いているので、バンド3ほど強い強度を与えない。

バンド4のCEDPICSは緩い右下がりを示すが、この傾きを決める要因として次の3つがあげられる。まず最初に、このバンドは σ_{CH} の性質を持つ分子軌道に対応するので、CEDPICSは右上がりになると考えられる。Takamiらによる不飽和炭化水素の研究^[2]から σ_{CH} の性質を持つ分子軌道の部分イオン化断面積は衝突エネルギーに対して、水素原子近傍の斥力的相互作用のため正の依存性を示すことがわかっている。次に、 $1b_2$ 軌道は、 σ_{CH} の性質だけでなく、分子面内に結合性 π 電子の広がりを持つ π_{CO} の性質も持っている。これは $1b_2$ と $1b_1$ の電子密度マップを見比べるとよく分かる。ただし、 $1b_2$ では分子平面で切断しているのに対し、 $1b_1$ では分子平面に垂直に切断している。ペニングイオン化反応は水素原子近傍だけでなく、 $\text{C}=\text{O}$ の分子面内方向でも起こるので、CEDPICSの傾き m は、バンド2と同じように右下がりになると考えられる。そして最後に、バンド4は、非常に強度の強いバンド3の影響を受けているため、CEDPICSは右に下がると考えられる。UPSにおいてバンド3と4はある程度分離しているが、PIESではバンド3は大きく低電子エネルギー側にシフトしていて、バンド4のCEDPICSの測定を困難にしている。これらの要因により、バンド4のCEDPICSは最も緩い傾きを持つと考えられる。

§ 4. 1 の文献

- [1] K. Ohno, S. takano, and K. Mase *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2015.
- [2] 高見知秀 博士論文 東京大学 平成3年度
- [3] 日本化学会 化学便覧基礎編 改訂2版 **1975**, 1399.
- [4] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata
Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules;
Japan Scientific: Tokyo, **1981**.

HCHO

He* (2³S) PIES

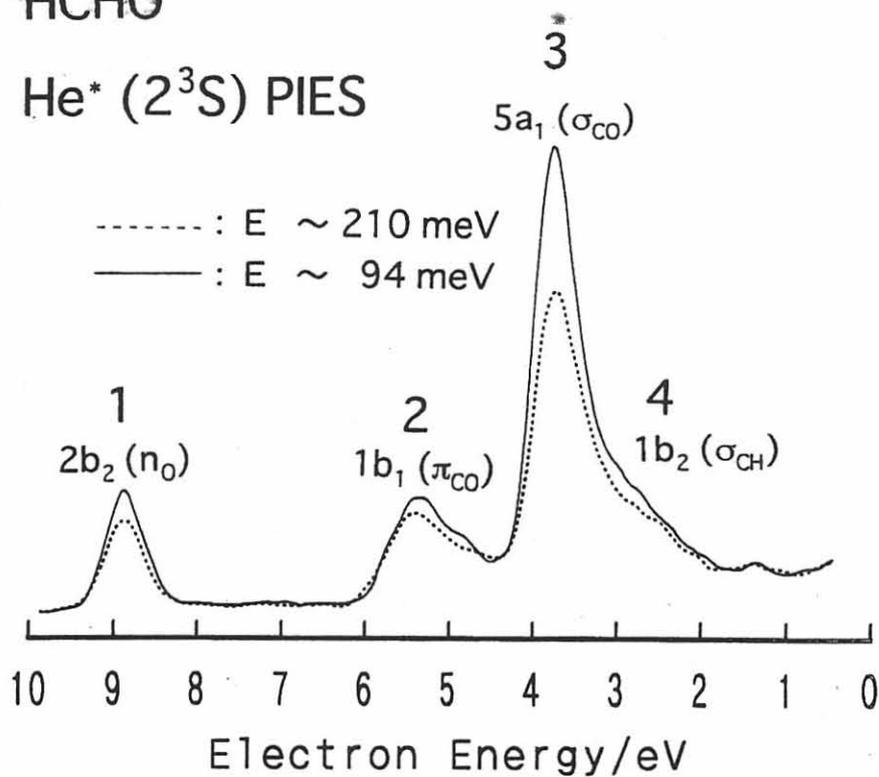


図 4.1 ホルムアルデヒドの CERPIES

表 1 ホルムアルデヒドの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	ΔE/meV	m
1	10.88	11.96	2b ₂	n ₀	-120	-0.36
2	14.50	14.53	1b ₁	π _{CO}	-70	-0.29
3	16.00	17.51	5a ₁	σ _{CO}	-120	-0.44
4	16.6	19.06	1b ₂	σ _{CH}		-0.23

He*(2³S) + HCHO

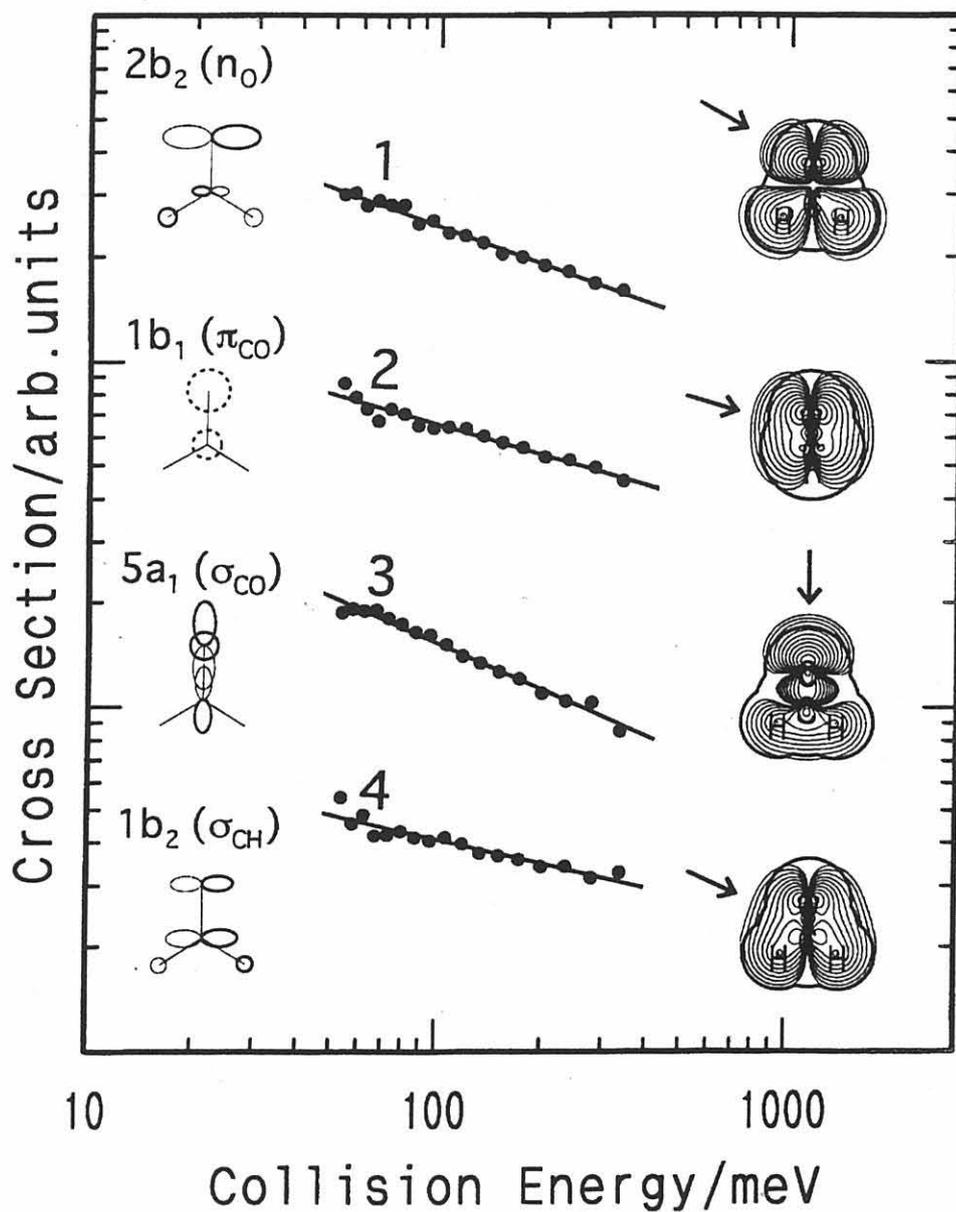


図4.2 ホルムアルデヒドの CEDPICS

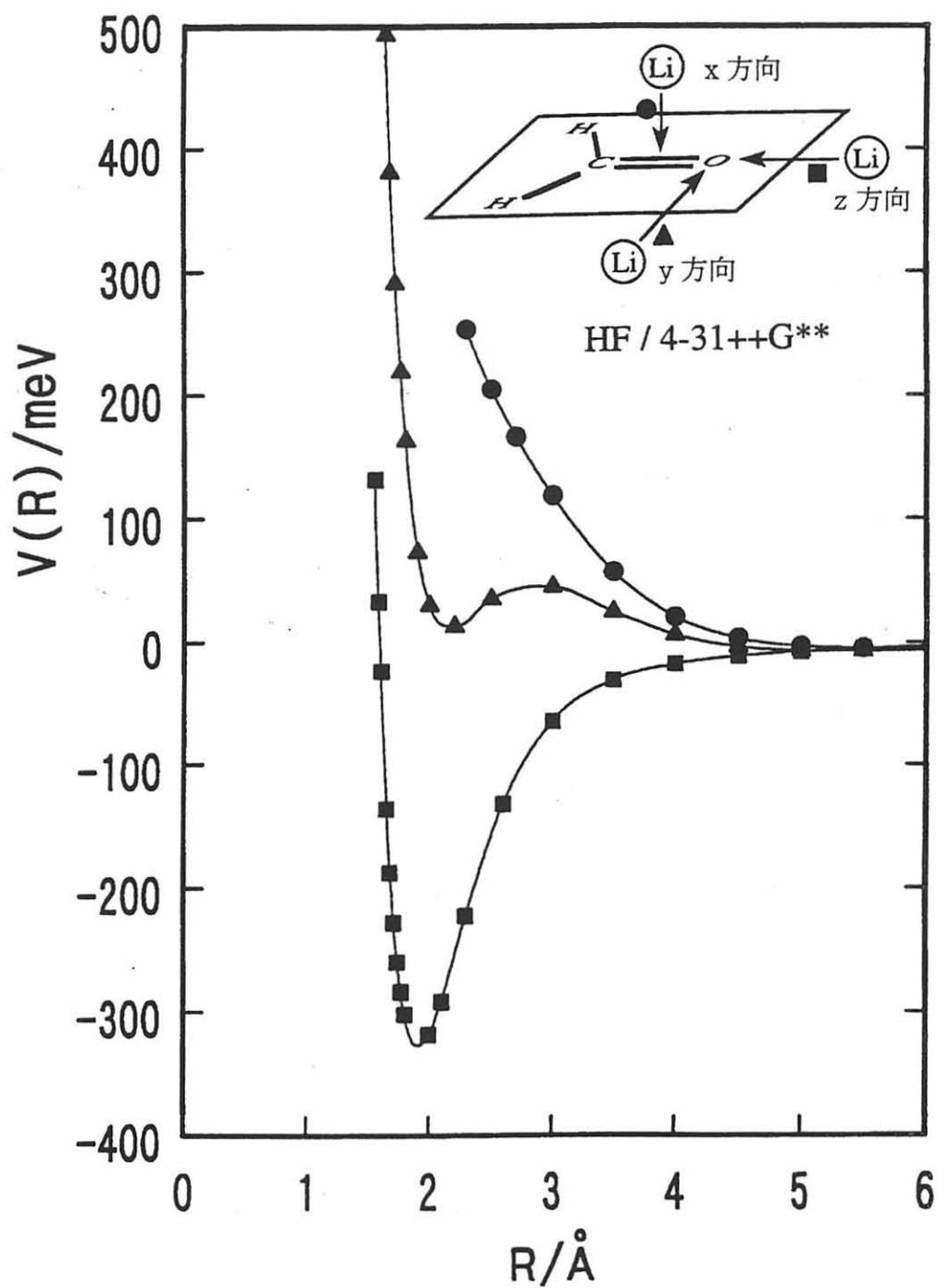


図 4.3 ホルムアルデヒドとリチウム原子との相互作用ポテンシャル計算

§ 4. 2 アクロレイン

最も簡単な共役カルボニル化合物であるアクロレイン (propenal)
 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ 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
得ることと、光電子スペクトルの帰属をつけることを目的として、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、速度分
解ペニングイオン化電子スペクトル CERPIES、ペニングイオン化反応に
おける部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 CEDPICS を測定し
た。アクロレインの光電子スペクトルはいくつかのグループによって測定
されている¹¹⁻⁵¹が、イオン化エネルギーが小さい2つのバンドの帰属が
はっきりしていない。本研究では、速度分解ペニングイオン化電子分光法
により、この帰属をはっきりさせることができた。

アクロレインは刺激臭のある無色の液体である。重合し易いため、測定
中は光が当たらないようにサンプル管をアルミホイルで覆った。分子軌道
計算、リチウム原子との相互作用ポテンシャル計算に必要な分子構造は、
マイクロ波スペクトルのデータ¹⁶¹を用いた。アクロレインはC=C結合と
C=O結合が共役している平面分子であるので、*s-trans* と *s-cis* の回転異
性体が存在する。回転障壁と振動の分配関数から、室温における *s-cis* の
存在比はは 2% であるとわかっている¹⁷¹ ため、本研究の解析では、すべて
s-trans アクロレインであるものとして扱った。

アクロレインの UPS と PIES、CERPIES、CEDPICS を、それぞれ図 4
.4、図 4.5、図 4.6に示す。さらに、6-31G 基底による計算結果と本研究

における帰属との対応を図 4.7 に示す。UPS で 8.8eV、PIES で 6.8eV に現れている（矢印で示した）小さなバンドはサンプルに含まれていた水のシグナルである。UPS の強度から、アクロレインに対する水の割合は最大で 4% と見積もられ、イオン化エネルギーが 14.7eV と 18.5eV である水の他のイオン化状態によるバンドは無視することができる。CERPIES において高い衝突エネルギー（平均 240meV）によるスペクトルは破線で、低い衝突エネルギー（平均 95meV）によるスペクトルは実線で表した。図 4.6 の CEDPICS は、分子軌道の模式図、電子密度マップとともに示した。電子密度マップは、分子平面における断面であるが、 π 対称性を持つ $2a''$ 軌道と $1a''$ 軌道については分子平面から、炭素の van der Waals 半径である 1.7Å 離れた平面における断面図である。

アクロレインの UPS の本研究における帰属は、バンド 1 とバンド 2 を除いて、Kimura らによる帰属¹⁵⁾ とほとんど同じである。Kimura らは、イオン化エネルギー IP = 15.5eV 付近の小さなバンドは、電子相関によるサテライトバンドではないかと提案している。

本研究ではバンド 1 を n_o の性質を持つ $13a'$ 軌道、バンド 2 を π_{CC} の性質を持つ $2a''$ 軌道であると帰属した。過去の半経験的な分子軌道計算による帰属は、今回と同じであるが、より正確であると言われている *ab initio* 分子軌道計算による Kimura らの帰属は、今回の帰属とは異なっている。この帰属の逆転に対する根拠として、以下の 3 つが挙げられる。

(1) 基底として 4-31G や 6-31G を用いた *ab initio* 分子軌道法で、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。Kimura らによる¹⁵⁾ ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒドの紫外光電子スペクトル UPS で、 n_O のイオン化エネルギーの実測値と計算値を比べると、計算値は実測値よりも 1.0eV~1.7eV 大きいことが分かる。また、エチレン、プロピレン、*cis*-ブテン、*trans*-ブテン、イソブテン、ブタジエンの π_{CC} については、計算値の方が実測よりも 0.2eV~0.5eV 小さいことが分かった。この傾向を共役カルボニル化合物であるアクロレインの π_{CC} と n_O にあてはめると、 $2a''$ 軌道のイオン化エネルギーが約 11.1eV、 $13a'$ は約 10.3eV となり、実測と非常によく一致する。

(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¹⁶⁾。振動構造が観測されるのは、結合性軌道から電子が放出された場合、イオン化の前後で結合の力の定数が異なって、放出される電子の運動エネルギーの一部がイオン化後の振動励起に使われるためである。Kimura らによる高分解能紫外光電子スペクトル UPS で、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒドの n_O の性質を持つ分子軌道に対応するバンドは鋭く、エチレン、プロピレン、*cis*-ブテン、*trans*-ブテン、イソブテン、ブタジエンの π_{CC} に対応するバンドは炭素間 π 結合性のため振動構造が見られ、バンド幅が大きい。これらはそれぞれアクロレインのバンド 1、バンド 2 と非常によく似ている。本研究で観測した UPS でも、バンド 2 には約 1000cm^{-1} の振動構造が見られ、バンド 1

と比べると幅が広い。

(3) n_O と π_{CC} に対応するバンドの CEDPICS を比べると、酸素原子近傍の方がヘリウムの準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ との引力的な相互作用が大きいので、 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、つまり大きく右に傾く。バンド1の傾き $m=-0.39$ はホルムアルデヒドのバンド1 (n_O) $m=-0.36$ に、バンド2の傾き $m=-0.10$ はエチレンの HOMO であるバンド1 (π_{CC}) $m=-0.15$ に対応⁹¹する。アクロレインの π_{CC} の CEDPICS がエチレンの π_{CC} よりも傾いていないことについては本章第7節で考察する。

ペニングイオン化電子スペクトル PIES で強度の強いバンド5とバンド(6,7)は、それぞれ、 σ_{CO} の性質を持つ分子軌道、 $11a'$ 、 $10a'$ に帰属される。これはホルムアルデヒドのバンド3 ($5a_1$) に対応する。 σ_{CO} は、分子表面の外側 (C=O結合軸方向) への電子密度の広がりが大きく、かつ、ヘリウムの準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ との引力的な相互作用が大きいので、部分イオン化断面積が他のイオン化状態へのイオン化と比べて大きく、強いバンド強度を与える。バンド(6,7)には、 $10a'$ だけでなく $9a'$ も帰属される。この軌道は σ_{CH} の性質と、分子面内に電子密度の分布を持つ $\pi_{CO//}$ の性質を合わせ持っており、ホルムアルデヒドの $1b_2$ 軌道、つまりバンド4とよく似ている。ホルムアルデヒドの PIES で、強度の大きいバンド3 (σ_{CO}) に対し、バンド4 (σ_{CH}) は非常に弱い。このことから、アクロレインのバンド(6,7)における $9a'$ の寄与は $10a'$ と比べるとかなり小さいと考えられる。UPS と PIES のバンド(6,7)を比較する

と、他の多くの化合物とは異なり、PIESの方が鋭い。これは、UPSでは10a'軌道に対応するバンドが高電子エネルギー側に、9a'軌道が低電子エネルギー側に分離して観測されているが、PIESでは、 σ_{CO} の強い引力性のために10a'軌道に対応するバンドが低電子エネルギー側にシフトして重なったと説明することができる。PIESで9a'軌道の寄与は小さいからPIESのバンド(6,7)は10a'軌道によるバンドであるとみなすことができる。従来のアクロレインのUPSの帰属では、バンド6とバンド7を区別していなかったが、PIESを測定することにより、両者を区別することができた。

CEDPICSでバンド1、バンド5、バンド(6,7)は、衝突エネルギーに対し部分イオン化断面積が大きな負の依存性を示しており、ホルムアルデヒドのバンド1と3に対応する。これらは酸素原子近傍の非共有電子対による引力性と考えられる。さらに傾きの値 m から、 n_O よりも σ_{CO} の方が引力性が大きいことがわかる。その中で、バンド(6,7)の傾きが緩いのは9a'軌道の寄与が若干あるためである。

前節で述べたように、カルボニル基の強い引力性は、ペニングイオン化電子スペクトルPIESのピーク位置に影響を与える。バンド1 (n_O)、バンド5 (σ_{CO})、バンド(6,7) (σ_{CO})のピークシフトの値は表2に挙げたように、それぞれ、 -260meV 、 -360meV 、 -270meV で、このことからヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との引力的相互作用が示唆される。

比較的傾きの緩いバンド(3,4)は π_{CO} の性質を持つ $1a''$ 軌道と σ_{CH}

の性質を持つ $12a'$ 軌道と帰属され、ホルムアルデヒドのバンド2 (π_{CO}) に対応する。カルボニル基の酸素原子近傍でも、分子面外に広がった π 電子近傍と $He^*(2^3S)$ との引力的相互作用は、分子面内 (n_O , σ_{CO}) ほどではない。カルボニル基近傍と $He^*(2^3S)$ との3方向の引力的相互作用の大きさの違いは、アクロレインでも見いだされた。

$$z \text{ 方向 } (\sigma_{CO}) > y \text{ 方向 } (n_O) > x \text{ 方向 } (\pi_{CO}) \quad (4.2)$$

x方向からの衝突に相当する π_{CO} の性質を持つ軌道に対応するバンド(3, 4)のピークシフトは -0.170meV で、それほど大きくない。

バンド2は先に述べたように π_{CC} の性質を持つ $2a''$ 軌道に帰属されるが、CEDPICSの傾きは最も緩く、UPSに対するピークシフトは観測されない。

アクロレインの紫外光電子スペクトル UPS には、*ab initio* 分子軌道計算で求められるどの分子軌道にも対応しないバンドS (IP=15.5eV) が観測されている。Kimura らによって、電子相関によるサテライトバンドではないかと言われていたが、本研究により、 π 軌道からのイオン化と同時に π 軌道から π^* 軌道への励起が起こる電子相関によるバンドであると帰属することができた。ペニングイオン化電子スペクトル PIES では、両隣のバンド5、(6,7)の強度が非常に強いこと、また、バンド5が低電子エネルギー側に大きくシフトしているために観測されていない。CEDPICSの測定は両バンドの谷間、電子エネルギー約 4.1eV で行った。その結果、バンド5、(6,7)は、大きな右下がりであるのに対し、バンドSのCEDPICSは比較的平坦で、 π_{CC} に対応するバンド2のCEDPICSの傾き

と似ている。

孤立二重結合を持つアルケンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子遷移は、一般に $\lambda_{\max} < 200\text{nm}$ であるが、アクロレインの場合、カルボニル基と共役しているため、 $\lambda_{\max} = 210\text{nm}$ ($\epsilon = 11,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹¹⁰⁾となる。この紫外吸収スペクトル、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子遷移のエネルギー 5.9eV は、バンド2とバンドSのエネルギー差 4.5eV と近い。このことから、バンドSの存在は $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子遷移に関係する電子相関が起こっていることを示していると考えられる。イオン化のエネルギーが、対になっていたイオン化されない電子の励起エネルギーに使われるため、その励起エネルギーだけ運動エネルギーの小さな電子が放出される。その電子が光電子スペクトルの IP=15.5eV 付近に重なって観測される。

§ 4. 2 の文献

- [1] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, and C. R. Brundle *Molecular Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 1970.
- [2] D. W. Turner *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 1970, A268, 7.
- [3] A. Katrib and J. W. Rabalais *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 2358.
- [4] H. V. Dam and A. Oskam *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1978, 13, 273.
- [5] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*; Japan Scientific: Tokyo, 1981.
- [6] E. A. Cherniak and C. C. Costain *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 104.
- [7] R. Wagner, J. Fine, J. W. Simmons, and J. H. Goldstein *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 634.
- [8] J. H. D. Eland *Photoelectron Spectroscopy*; Butterworth, 1974.
- [9] K. Ohno, K. Okamura, H. Yamakado, S. Hoshino, T. Takami, and M. Yamauchi *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 14247.
- [10] L. G. Wade, Jr. *Organic Chemistry*; Prentice-Hall, 1991.

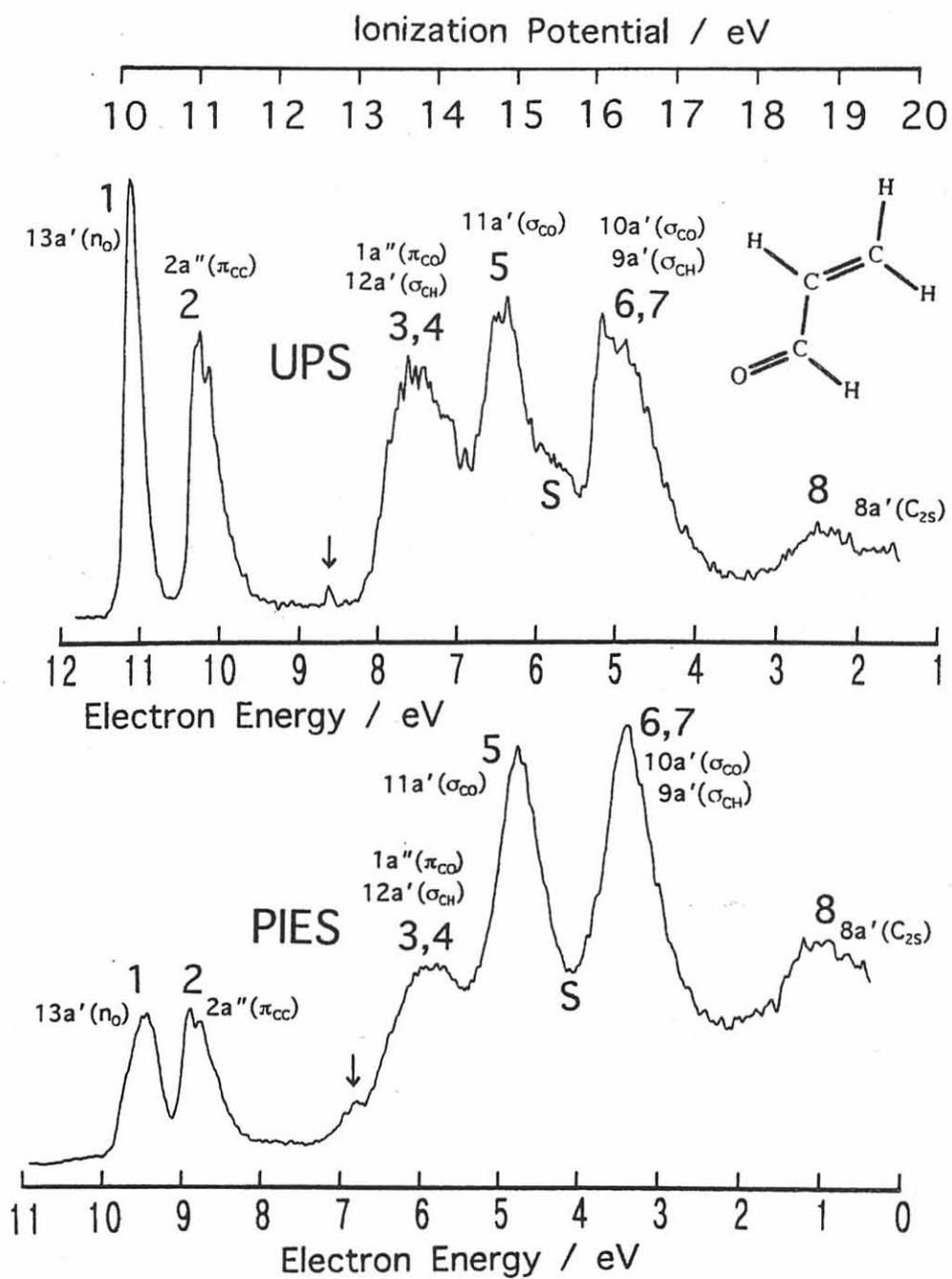


図4.4 アクロレインのUPSとPIES

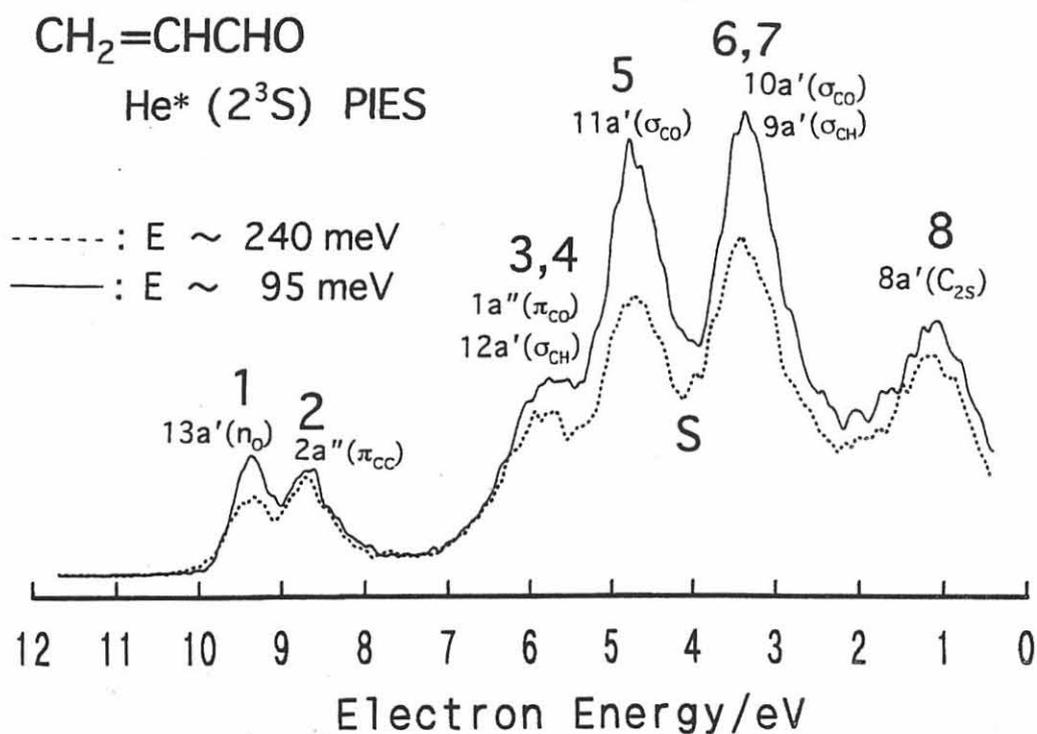


図4.5 アクロレインの CERPIES

表2 アクロレインの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	ΔE/meV	m
1	10.10	11.68	13a'	n ₀	-260	-0.39
2	10.92	10.72	2a''	π _{CC}	0	-0.10
3,4	13.7	14.73	1a''	π _{CO}	-170	-0.23
	13.7	15.24	12a'	σ _{CH}		
5	14.6	16.27	11a'	σ _{CO}	-360	-0.43
S	15.5					-0.11
6,7	16.05	18.15	10a'	σ _{CO}	-270	-0.35
	16.35	18.30	9a'	σ _{CH}		
8	18.82	21.54	8a'	C _{2s}	20	-0.18

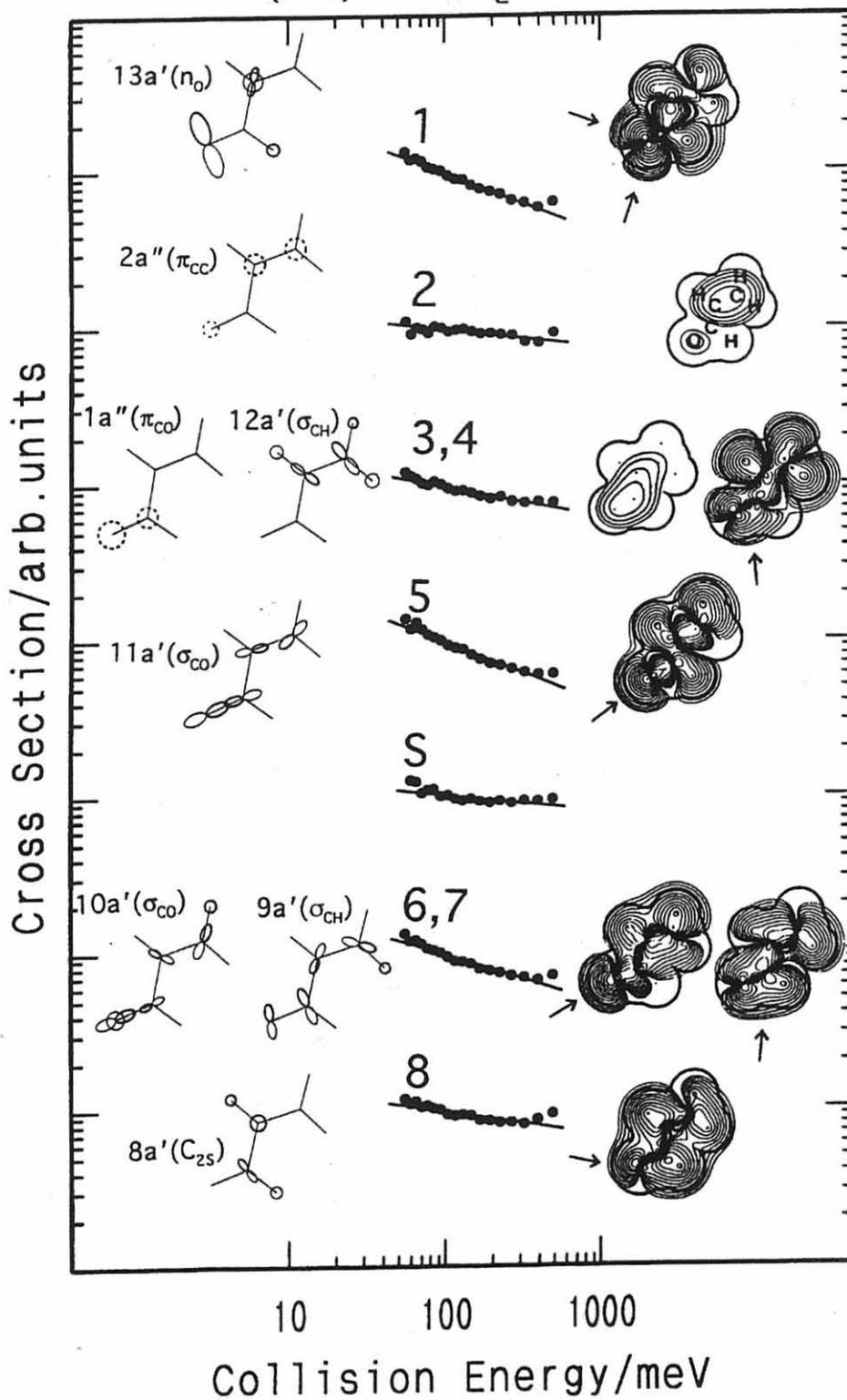
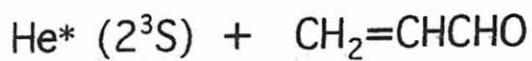


図4.6 アクロレインの CEDPICS

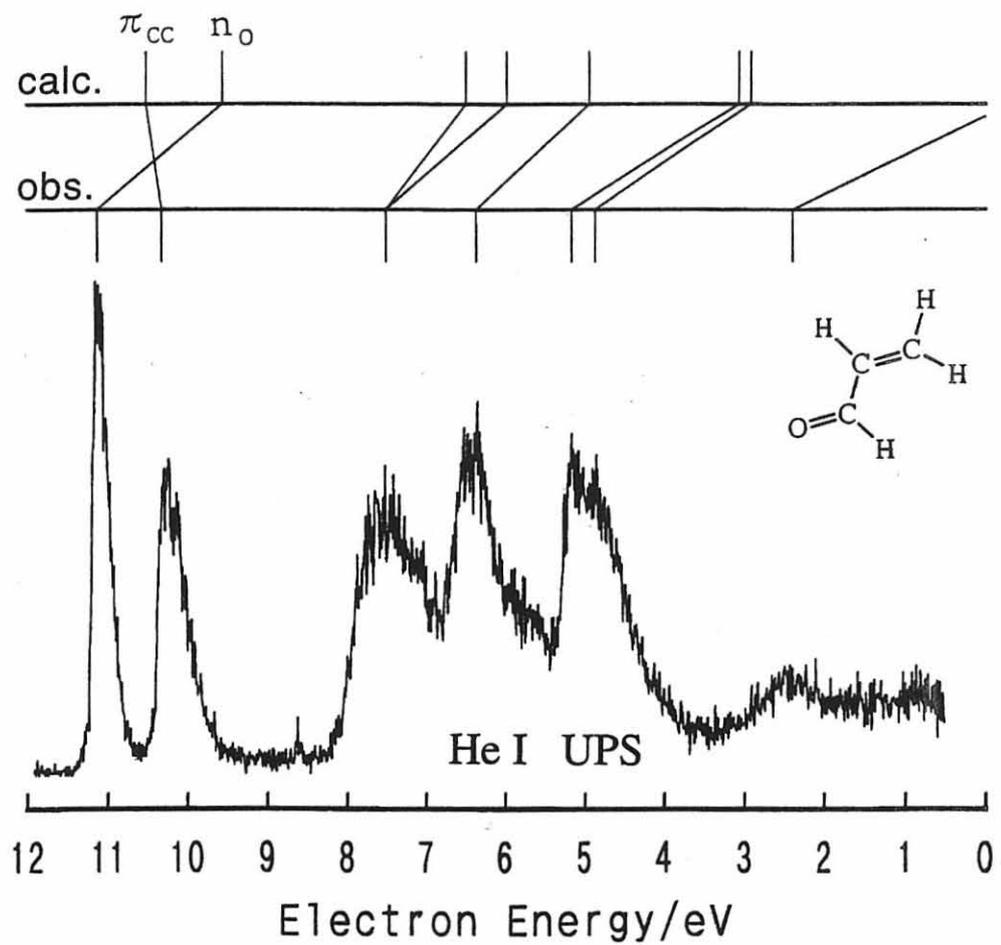


図 4.7 計算結果と本研究における帰属との関係

§ 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 $C_4H_2O_3$ につて、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と、光電子スペクトルの帰属をつけることを目的として、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)、速度分解ペニングイオン化電子スペクトル (CERPIES)、ペニングイオン化反応における部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) を測定した。アクロレインに代表される共役カルボニル化合物は、 n_o および π_{CC} の性質を持つ2つの分子軌道を併せ持つ。アクロレインの場合、これらのエネルギー準位の実測と計算値が入れ替わっていることが確認されており、無水マレイン酸でも同様のことが期待される。無水マレイン酸は種々の合成化学薬品の製造に用いられている基本的な化合物である。室温で白色の針状結晶であり、サンプル管を被ったりボンヒーターで加熱して熔融 (融点 $53^\circ C$) させ、実験を行った。なお、水が含まれていないこと、また、水と反応して生成するマレイン酸が存在しないことはプロトンの核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルを測定することにより確かめた。分子軌道計算に用いた分子構造は、気相の電子回折によるデータ¹¹⁾を用いた。

無水マレイン酸を試料として選んだもう一つの目的は、レーザー脱着ペニングイオン化電子分光法 (LDPIES) の開発¹²⁾である。気化しにくく、あまり加熱できない試料について、レーザー (主としてYAGレーザーの2

次高調波 (532nm) を用い、金属基盤から試料を脱着させる方法を検討した。その結果、従来、ペニングイオン化電子スペクトルの測定に数時間を必要とした難揮発性試料について、わずか数分間での測定が可能となった。無水マレイン酸については、1分ほどで PIES を測定することができた。しかし、この手法はまだ開発段階にあり、分解能などの点で問題が残っているので、今回の考察は従来の方法で測定した結果によった。

無水マレイン酸の UPS と PIES、CERPIES、CEDPICS を、それぞれ図 4.8、図 4.9、図 4.10-1,2 に示す。さらに、6-31G 基底による計算結果と本研究における帰属との対応を図4.11に示す。まずバンド1とバンド(2,3)について、Kimura らは、*ab initio* 分子軌道計算で得られたエネルギーの順序に従って、 π_{CC} の性質を持つ分子軌道 $3b_1$ をバンド1に、 $9b_2$ (n_o) 軌道と $12a_1$ (n_o) 軌道をバンド(2,3)に帰属¹³⁾している。本研究では、バンド1に $9b_2$ (n_o) 軌道を、バンド(2,3)に $3b_1$ (π_{CC}) 軌道と $12a_1$ (n_o) 軌道を帰属した。その理由は前節で述べた (1)、(2) および (3) と同じである。

(1) 基底として 4-31G や 6-31G を用いた *ab initio* 分子軌道法でアルデヒドの 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。この傾向を酸無水物である無水マレイン酸にもあてはめると $9b_2$ のイオン化エネルギーが約11.6eV、 $3b_1$ は約12.6eV、 $12a_1$ は約 12.5eV となり、実測と非常によく一致する。

(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。バンド1は、バンド(2,3)よりも幅が広い。 $3b_1$ (π_{CC}) に対応するバンドは、その結合性のために鋭く、しかも他のバンドに比べて高く観測される。 $12a_1$ (n_O) に対応するバンドの正確な位置は、 $3a_1$ と $2b_1$ によるバンドと重なっていてはっきりしない。

(3) n_O と π_{CC} に対応するバンドの CEDPICS を比べると、酸素原子近傍の方がヘリウムの準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ との引力的な相互作用が大きいので、 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より強い負の依存性を示す、つまり大きく右に傾く。バンド(2,3)は、 π_{CC} だけでなく、 n_O の寄与があるため、 $m=-0.17$ という傾きを示すが、バンド1の $m=-0.24$ よりは明らかに傾きが緩い。もし π_{CC} によるバンドを分離し CEDPICS が測定できたとすれば、前節で述べたようにエチレンの $m=-0.15$ よりも傾きが緩くなるはずである。無水マレイン酸の $3b_1$ (π_{CC}) のエネルギー準位は電子吸引基により、エチレンの π_{CC} より 1.33eV 低い。

CEDPICS の負の傾きの大きさとして観測される分子の特定の部位と、ヘリウムの準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ との引力的な相互作用は、PIES の UPS に対するピークシフトとしても観測される。バンド1は -160meV 、バンド(2,3)は -140meV シフトしており、CEDPICS の結果と矛盾はない。

バンド4は、 $2b_1$ 軌道に対応するバンドであると帰属した。 $2b_1$ は、2つの炭素原子に結合している酸素原子の非共有電子対が分子面外方向に広

がっている $n_{O\perp}$ の性質を持つ。このバンドは UPS でははっきり見えているが、PIES の強度は非常に弱い。これは、分子表面の外側への電子密度の広がりが小さいからで、電子密度マップを見るとよくわかる。 π 対称性を持つ $3b_1$ 、 $2b_1$ 、 $1a_2$ 、 $1b_1$ の電子密度マップは、分子平面における断面図ではなく、分子平面から炭素の van der Waals 半径である 1.7\AA 離れた平面における断面図である。バンド(2,3)に対応する $3b_1$ と比べると電子密度の広がりが非常に小さいことが分かる。PIES の強度が弱いため、CEDPICS の傾きはあまり信用できないが、アルキルエーテル類⁴⁻⁶⁾の $n_{O\perp}$ と同様に $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用は引力的である。

Kimura らはバンド5に $1a_2$ 軌道と $11a_1$ 軌道を帰属しているが、本研究では $1a_2$ 軌道のみを帰属した。 $1a_2$ 軌道は分子面外方向に電子密度の広がりを持つ結合性軌道 π_{CO} の性質を持っており、ホルムアルデヒドのバンド2 ($1b_1$)、アクロレインのバンド(3,4) ($1a''$) に対応する。これらの化合物から、 $\text{C}=\text{O}$ 結合の面外方向と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用は、面内方向よりも弱い引力的性であることが分かっている。このバンドの CEDPICS はバンド1よりも傾きが緩く、ピークシフトは -70meV で、弱い引力的相互作用を示している。

それに対し、 $11a'$ 軌道は2つのカルボニル基に結合している酸素原子の非共有電子対が分子面内方向に広がっている $n_{O//}$ の性質を持っていて、本研究ではバンド6に帰属した。Kimura らはバンド5に帰属しているが、この帰属では、エネルギー準位の計算値は実測よりも 2.7eV 小さいことになる。環状エーテル類の $n_{O//}$ の計算値と実測値の差⁵⁾は、テト

ラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンについて、それぞれ、1.1eV、1.2eV、1.1eV であり、無水マレイン酸の $n_{O//}$ をバンド6 とすると、その差は 1.6eV である。また、同じ五員環であるテトラヒドロフランの $11a'$ ($n_{O//}$) 軌道に対応するバンドは、ピークシフトが大きく、かつ CEDPICS で $m=-0.22$ であり、 $He^*(2^3S)$ と引力的な相互作用を示すことが分かっている。一方、バンド6のピークシフトは -370meV で、 $m=-0.24$ 、最も大きな傾きを持ち、引力的であることが分かる。これはテトラヒドロフランの $11a'$ 軌道とよく一致する。さらに UPS のバンド6は、バンドの分離がいいギ酸の $9a'$ ($n_{O//}$) 軌道に対応するバンドの形とよく一致^{13.61}しており、このことも今回の帰属の根拠である。PIES ではバンド(7,8,9)の強度が強いため、バンド6ははっきりしない。

バンド(7,8,9)には、カルボニル基の $C=O$ 結合軸方向に電子密度の広がりをもつ σ_{CO} の性質を持つ3つの分子軌道 $8b_2$ 、 $10a_1$ 、 $7b_2$ を帰属した。ピークシフトは $-300\text{meV} \sim -400\text{meV}$ 、CEDPICS は $m=-0.24$ であり、分子のカルボニル基の軸方向とヘリウムの準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ との相互作用は強い引力を示すことが分かる。PIES で強いバンド強度を与えているのは、分子表面の外側への電子密度の広がりが大きいため、これらのことは、ホルムアルデヒド、アクロレインとよく一致している。特に無水マレイン酸の場合、カルボニル基が分子の外側に突き出ているため $He^*(2^3S)$ と衝突し易く、さらに強度が強くなる。

バンド(7,8,9)の右肩のバンド10には、分子面外方向に結合性 π 電子密度の広がりを持つ $1b_1$ (π_{CO} 、 π_{OC}) を帰属した。PIES において、こ

のバンドはほとんどシフトしていないのに対し、バンド(7, 8, 9)は大きくバンド10側にシフトしているため、バンド10は観測されない。そのため、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 CEDPICS は測定できない。しかし、ピークシフトがないことから $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との引力的相互作用は弱いと考えられる。分子軌道の性質はバンド5に対応する $1a_2 (\pi_{\text{CO}})$ 軌道に似ている。

比較的強度の大きいバンド11には、 $9a_1 (\sigma_{\text{CO}})$ 軌道が帰属される。このバンドもバンド(7, 8, 9)と同様に σ_{CO} の性質をよく表していて、ピークシフトは -200meV 、CEDPICS の傾きは大きな右下がりであり、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用は強い引力である。

バンド12には $8a_1 (\sigma_{\text{CC}})$ が帰属される。 $n_{\text{O} //}$ の寄与もあるため、CEDPICS は右下がりとなる。ペニングイオン化電子スペクトル PIES で、低電子エネルギー側の強度が強いのは、無水マレイン酸の電子親和力が大きい⁷⁾ためであると考えられる。

以上のことから、カルボニル基近傍とヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との引力的相互作用の大きさをまとめると、ホルムアルデヒド、アクロレインの場合と同じように、

$$z \text{ 方向 } (\sigma_{\text{CO}}) > y \text{ 方向 } (n_{\text{O}}) > x \text{ 方向 } (\pi_{\text{CO}}) \quad (4.3)$$

という関係が成り立っている。 σ_{CO} 、 n_{O} 、 π_{CO} は、それぞれバンド(7, 8, 9)、バンド1、バンド5に対応しており、CEDPICS の傾き m は式(4.3)の不等号の順に大きくなっている。

また、2つのカルボニル基に結合している酸素原子の非共有電子対の電

子密度の分布は面内方向 $n_{0//}$ と面外方向 $n_{0\perp}$ の2つがあり、これらの異方性も見いだされた。

$$\text{面内方向} (n_{0//}) > \text{面外方向} (n_{0\perp}) \quad (4.4)$$

各々、バンド6、バンド4に対応し、CEDPICS の傾き m は式(4.4)の不等号の順に大きくなっている。

バンド4と5の間に観測された弱いバンドは、イオン化エネルギーが約13.7eV であることから、無水マレイン酸の加熱分解によって生成した二酸化炭素であると考えられる。CEDPICS の測定値は $m = -0.12$ で、Kishimoto らによって得られた⁸¹ 二酸化炭素の $X^2\Pi_g$ 状態の $m = -0.14$ と近い値である。

§ 4. 3 の文献

- [1] R. L. Hilderbrandt and E. M. A. Peixoto *J. Mol. Struct.* **1972**, *12*, 31.
- [2] 山内雅世、岡村浩司、山門英雄、大野公一 日本化学会第69春季年会
1995, 3E145.
- [3] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata
Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules;
Japan Scientific: Tokyo, **1981**.
- [4] 山内雅世、岡村浩司、山門英雄、大野公一 日本化学会第68秋季年会
1994, 2F325.
- [5] 山内雅世 修士論文 東北大学 平成6年度
- [6] H. Yamakado, M. Yamauchi, S. Hoshino, and K. Ohno *J. Phys. Chem.*
1995, *99*, 17093.
- [6] K. Ohno *Handbook of PIES and UPS*, **1985**.
- [7] 日本化学会 化学便覧基礎編 改訂2版 **1975**, 1399.
- [8] 岸本直樹 修士論文 東北大学 平成6年度

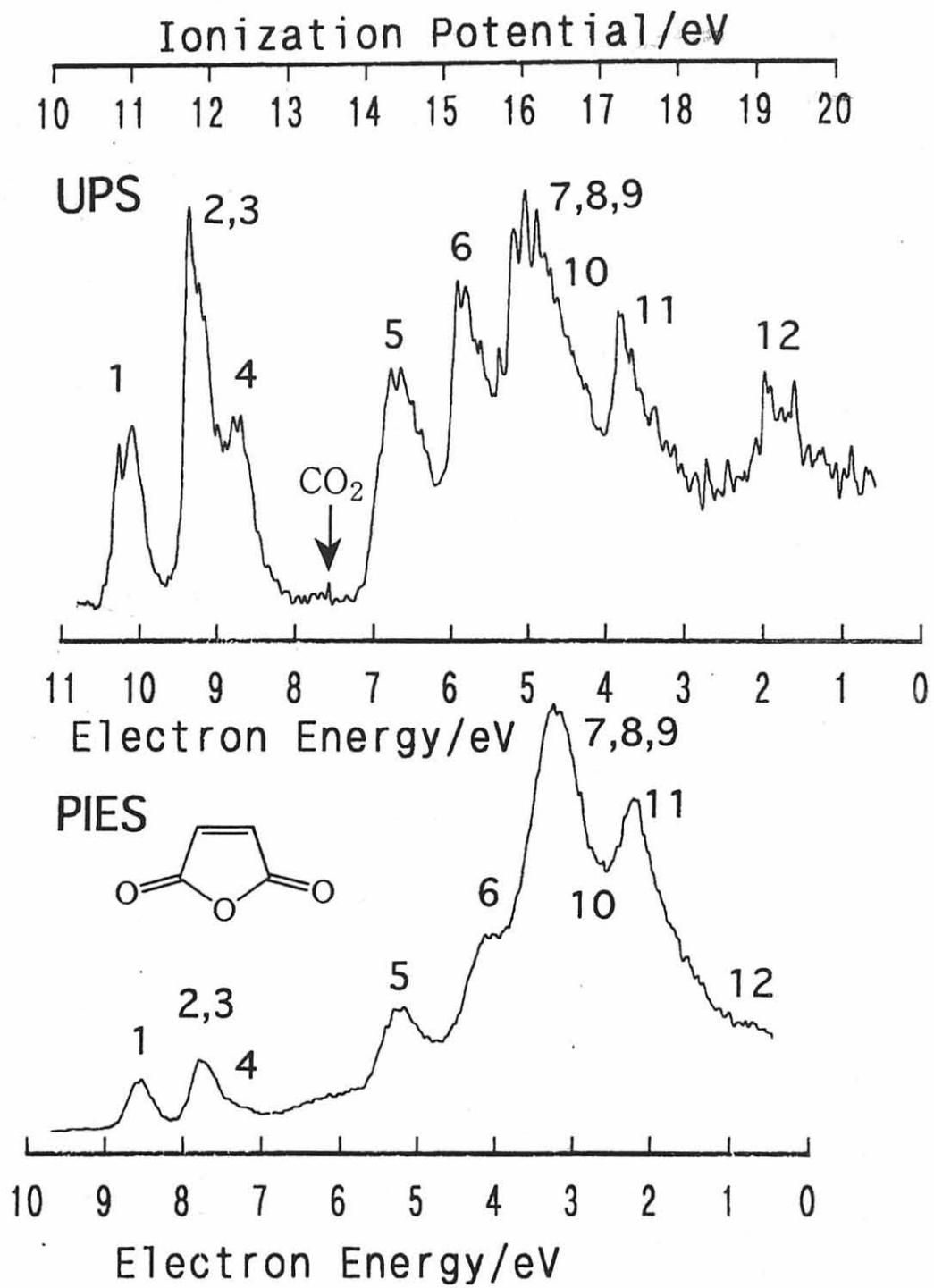


図4.8 無水マレイン酸のUPSとPIES

He*(2³S) PIES

..... : E ~ 261 meV

———— : E ~ 103 meV

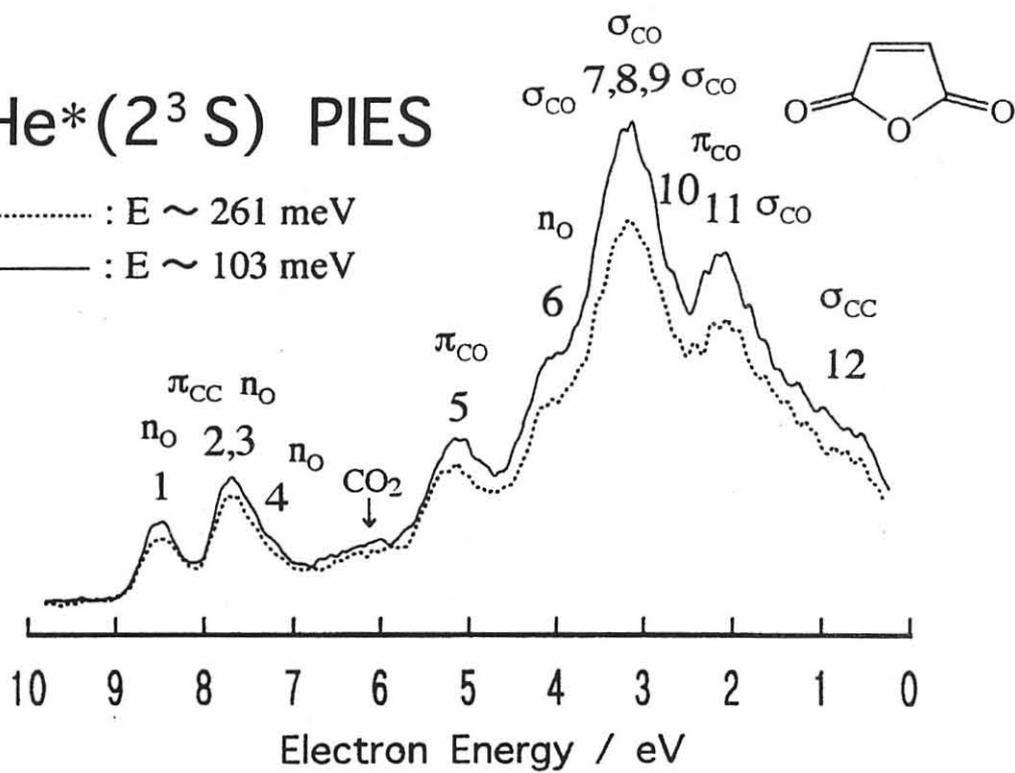


図4.9 無水マレイン酸の CERPIES

表3 無水マレイン酸の帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	$\Delta E/\text{meV}$	m
1	11.13	13.02	9b ₂	n ₀	-160	-0.24
2, 3	11.89	12.27	3b ₁	π_{CC}	-140	-0.17
	12.	13.93	12a ₁	n ₀		
4	12.53	13.91	2b ₁	n ₀ \perp		-0.17
5	14.45	16.00	1a ₂	π_{CO}	-70	-0.19
6	15.32	17.04	11a ₁	n ₀ //	-370	-0.24
7, 8, 9	16.	17.77	8b ₂	σ_{CO}	-360	-0.24
		18.61	10a ₁	σ_{CO}		
		19.03	7b ₂	σ_{CO}		
10	16.8	19.35	1b ₁	π_{CO}	-100	
11	17.39	20.35	9a ₁	σ_{CO}	-200	-0.23
12	19.25	22.98	8a ₁	σ_{CC}		-0.19

He* (2³S) + maleic anhydride

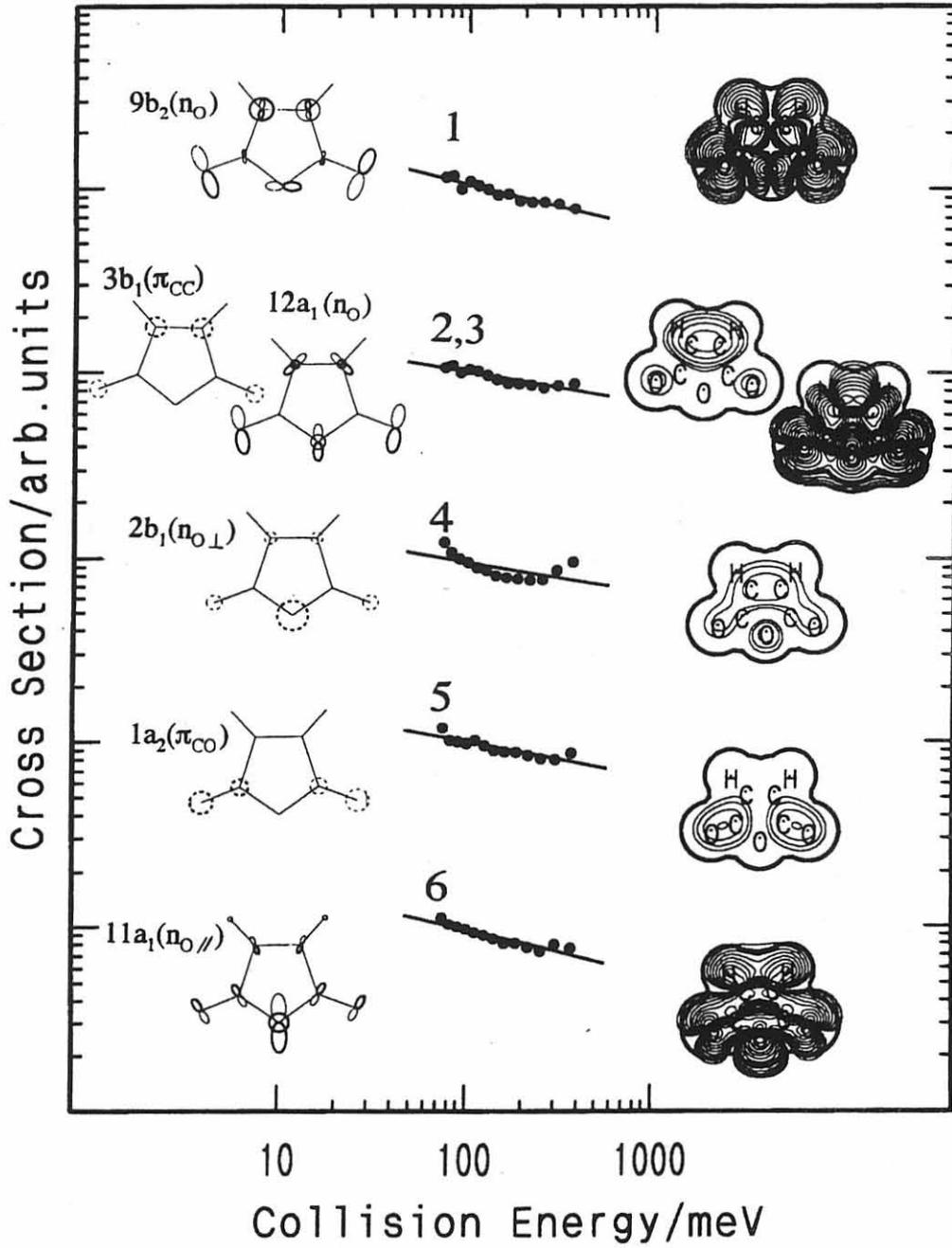


図 4.10-1 無水マレイン酸の CEDPICS 1

He* (2³S) + maleic anhydride

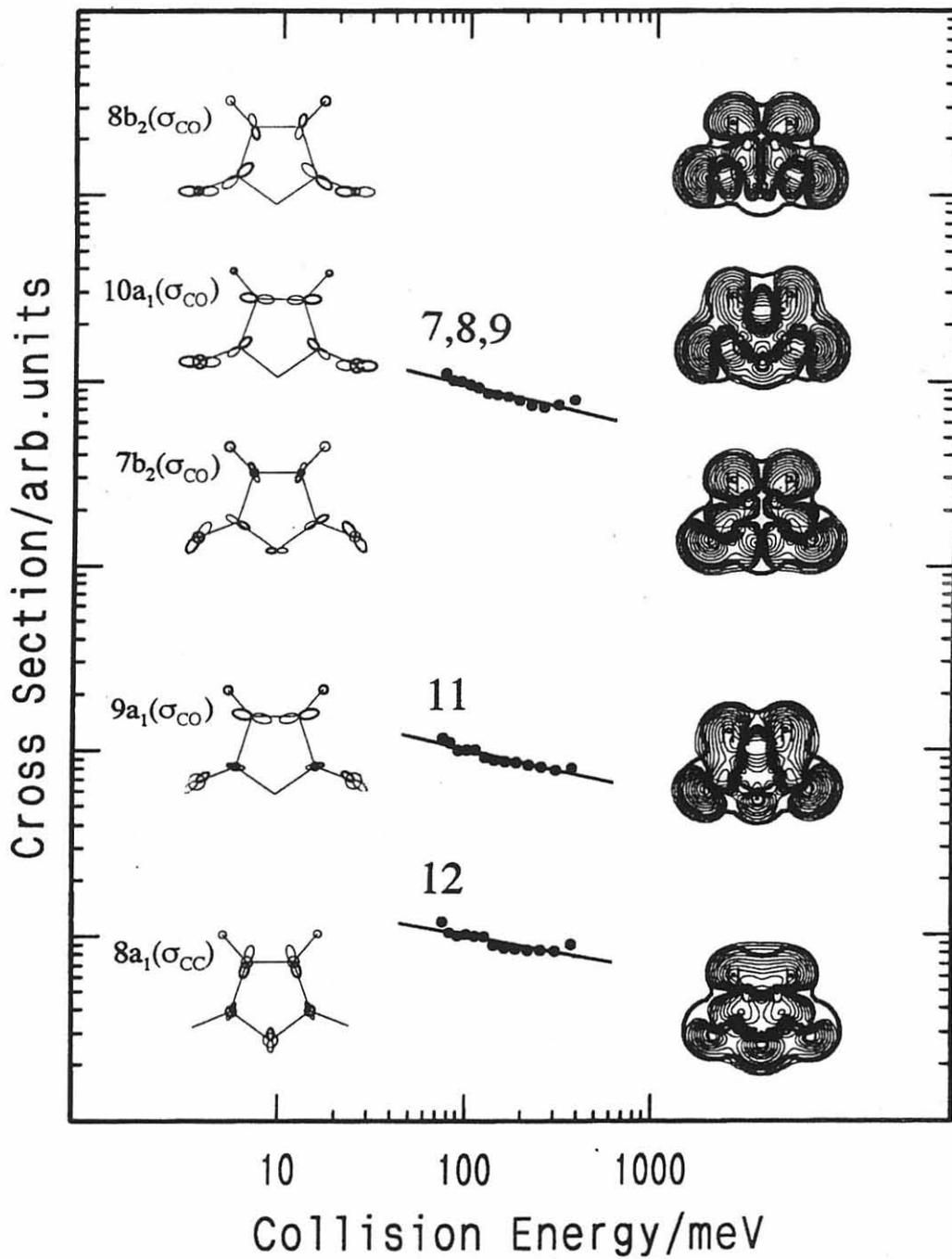


図 4.10-2 無水マレイン酸の CEDPICS 2

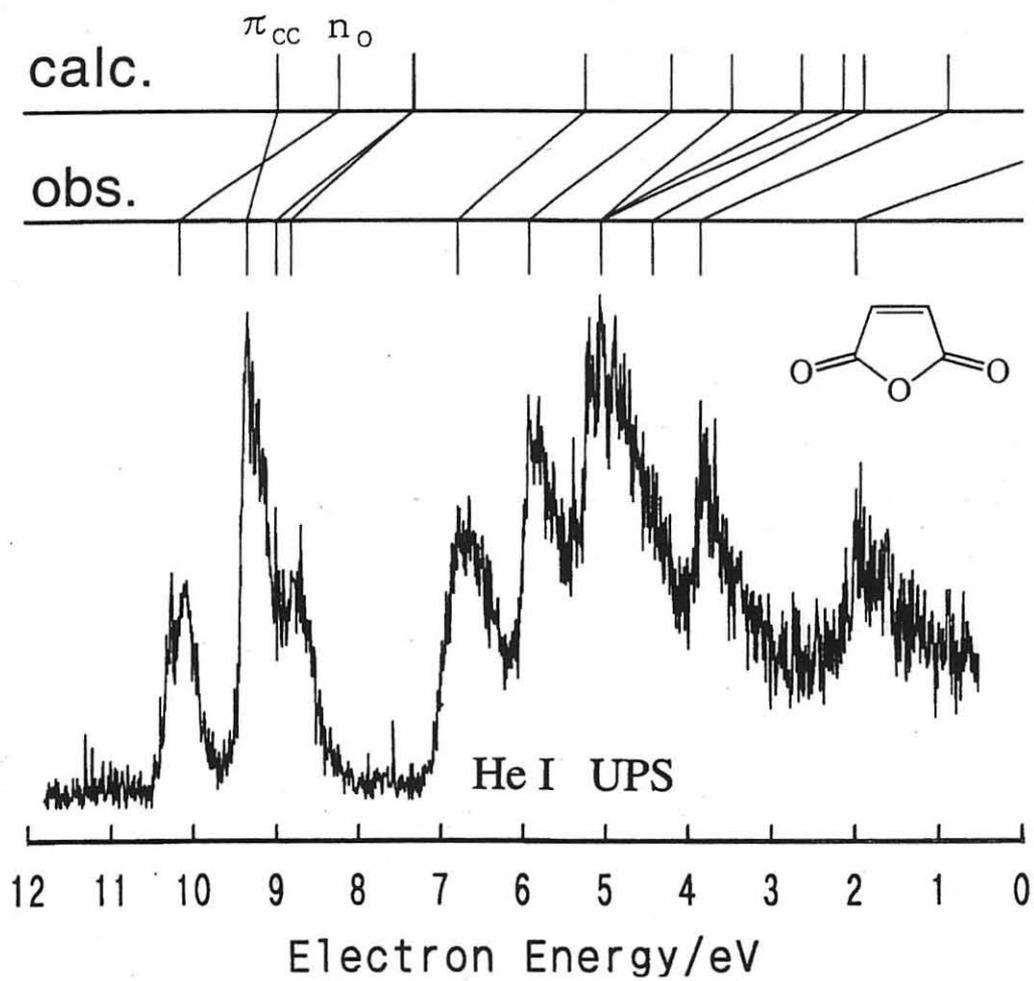


図 4.11 計算結果と本研究における帰属との関係

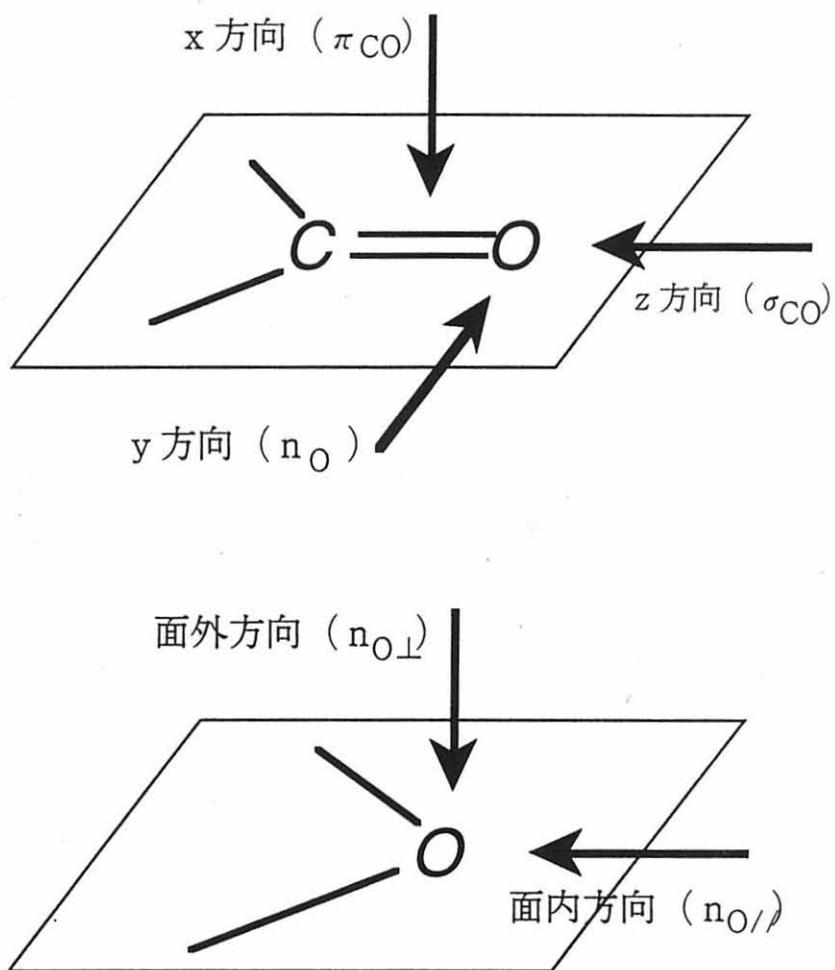


図 4.12 相互作用ポテンシャルの異方性

§ 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 $C_4H_4O_3$ を取り上げ、ペニングイオン化電子スペクトル (PIES) を測定した。無水コハク酸は、琥珀の乾留によって得られるコハク酸の酸無水物で、コハク酸を強熱することにより生成する。室温で白色の板状結晶であり、サンプル管を被ったリボンヒーターで加熱して溶融 (融点 119°C) させ、測定を行った。無水マレイン酸と比較すると、揮発性がかなり悪く、長時間の測定を強いられる UPS、CERPIES、CERPIES の測定は行うことができなかった。分子軌道計算に用いた分子構造は、気相の電子回折によるデータ^[1] を用いた。

He I 共鳴線による紫外光電子スペクトル UPS は Kimura らによって測定され、帰属がつけられている^[2]。本研究では PIES のバンド強度と UPS に対するピークシフトから従来の帰属を支持する結果を得た。図 4.13 に PIES を Kimura らによって測定された UPS とともに示す。また、無水コハク酸の分子軌道の模式図を図 4.14 に、電子密度マップを図 4.15 に示す。

バンド 1 は、カルボニル基の酸素原子の非共有電子対が分子面内に広がっている n_O の性質を持つ $9b_2$ 軌道に帰属され、無水マレイン酸のバンド 1 に帰属された $3b_1 (n_O)$ 軌道に対応する。PIES は UPS に対して、 -220meV シフトしており、ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用は引力的である。

バンド 2 は、 $n_{O\perp}$ と π_{CO} の性質を持つ $2b_1$ 軌道に帰属される。バン

ド強度は弱く、ピークシフトは -170meV で、無水マレイン酸の $2b_1$ ($n_{O\perp}$) 軌道によく似ている。

バンド3は、 n_O の性質を持つ $12a_1$ 軌道に帰属され、無水マレイン酸の $13a_1$ に対応する。両化合物とも PIES の強度が弱く、ピークシフトの値を読みとることができないが、低電子エネルギー側にシフトしていると考えられる。

バンド4にはピークシフトが観測されないので、 π_{CO} と σ_{CH} の性質を持つ $2a_2$ に帰属される。ホルムアルデヒド、アクロレイン、無水マレイン酸の研究から $C=C$ 結合の分子面外方向と $\text{He}^*(2^3S)$ との相互作用ポテンシャルは弱い引力性であることがわかっており、また水素原子近傍との相互作用ポテンシャルは斥力性である。

バンド5は $n_{O//}$ の性質を持つ $11a_1$ 軌道に帰属されている。PIES ではバンド5の強度が非常に小さい。

バンド(6, 7, 8, 9)には、 $1a_2$ (π_{CO})、 $10a_1$ (σ_{CC})、 $8b_2$ (σ_{CO})、 $2b_1$ ($n_{O\perp}$) の4つの分子軌道が帰属される。このバンドはこれら4つの性質が重ね合わさっているので考察は困難である。

バンド10、バンド11には、カルボニル基の $C=O$ 結合軸方向に電子密度が広がっている σ_{CO} の性質を持つ $7b_2$ および $9a_1$ 軌道が帰属される。これらの PIES のバンドは σ_{CO} に特徴的な強い強度を持っており、ピークシフトは、 -310meV 、 -290meV で、 $\text{He}^*(2^3S)$ との間には強い引力的な相互作用が働いていることが分かる。

$1b_1$ ($n_{O\perp}$) 軌道に帰属されているバンド12は、ペニングイオン化電子

スペクトル PIES において、隣のバンド強度が大きいためにはっきりしない。

§ 4. 4 の文献

- [1] K. Brendhaugen, M. Kolderup-Fikke, and H. M. Seip *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27 1101.
- [2] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*; Japan Scientific: Tokyo, **1981**.

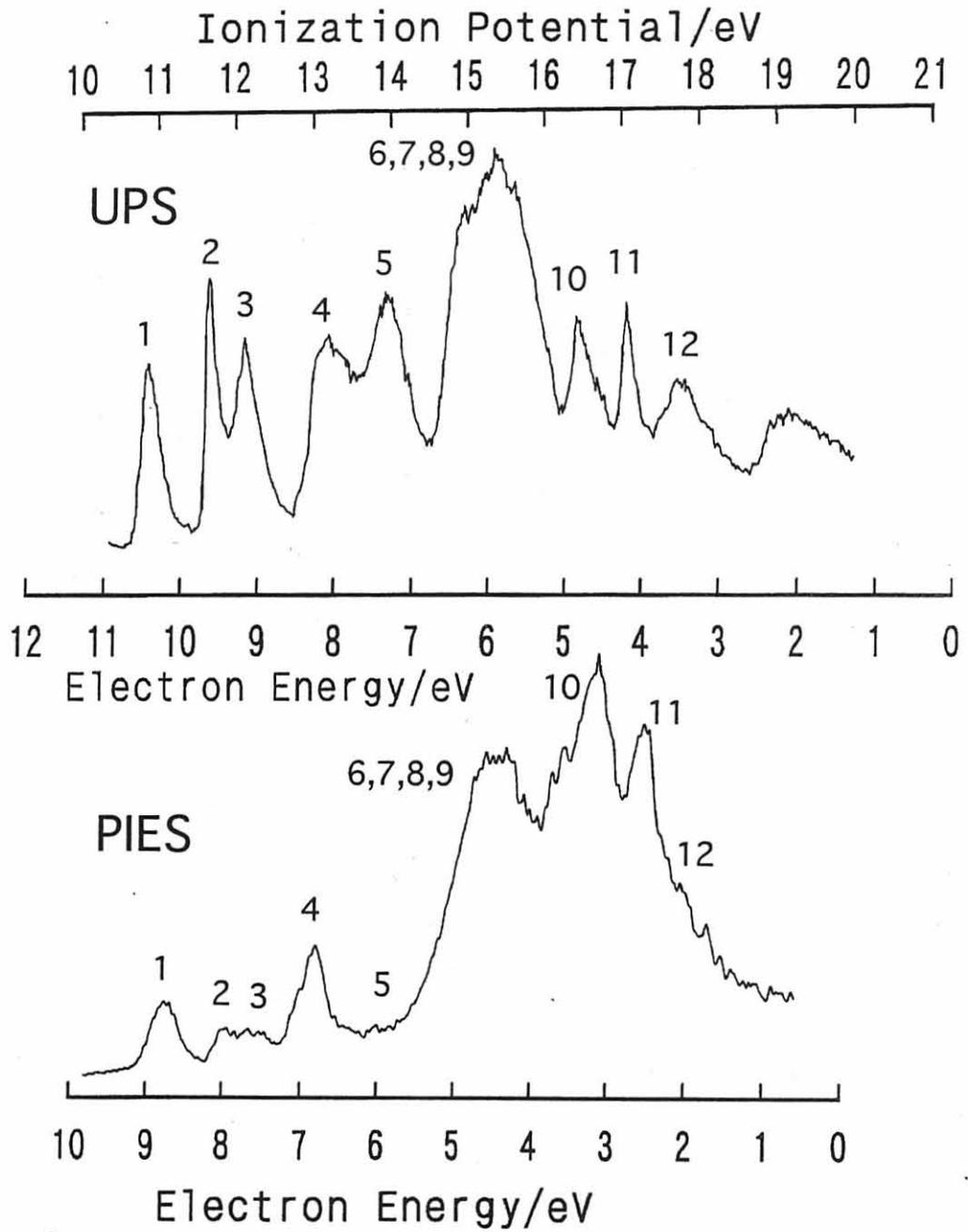


図 4.13 無水コハク酸の UPS と PIES

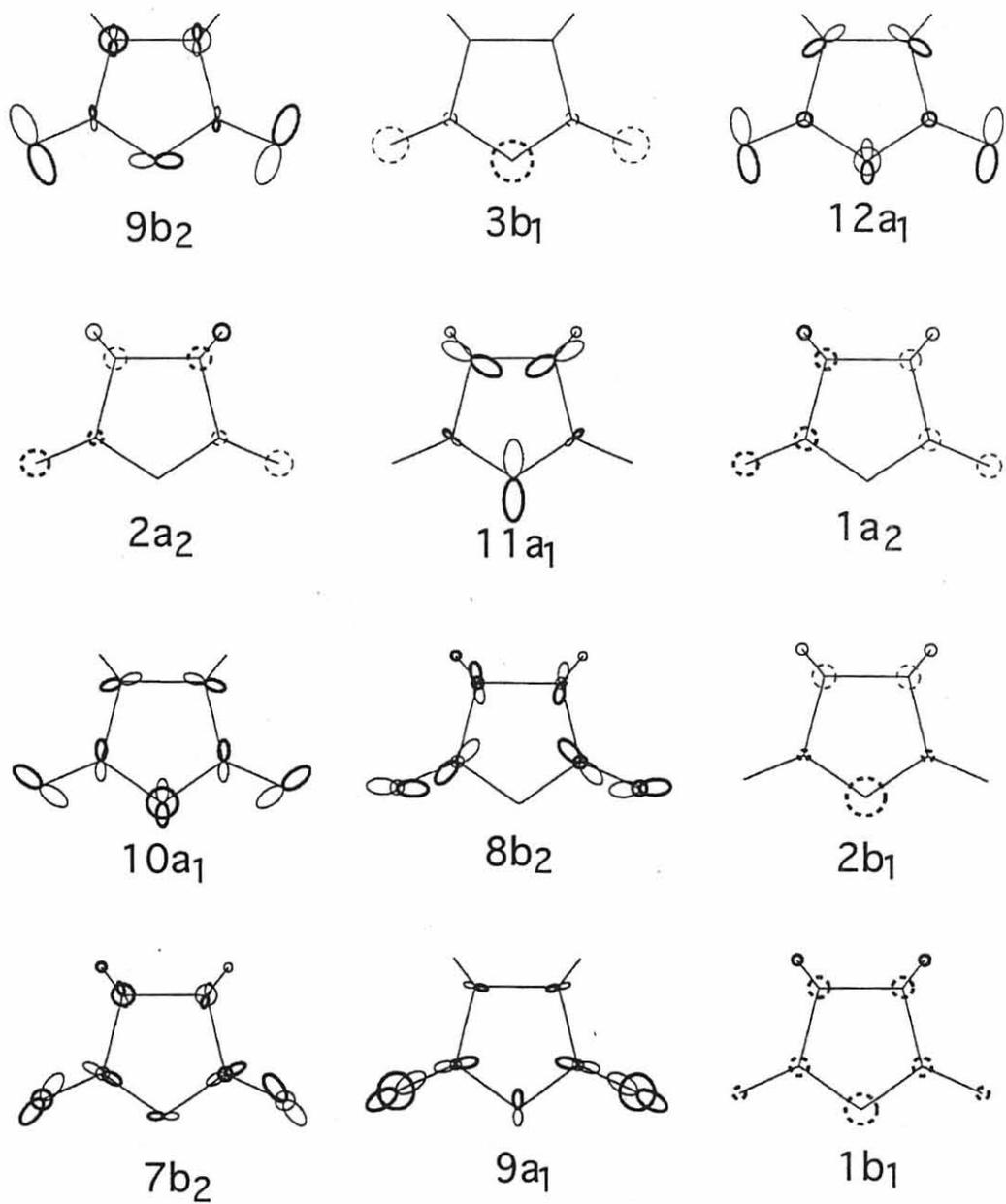


図 4.14 無水コハク酸の分子軌道の模式図

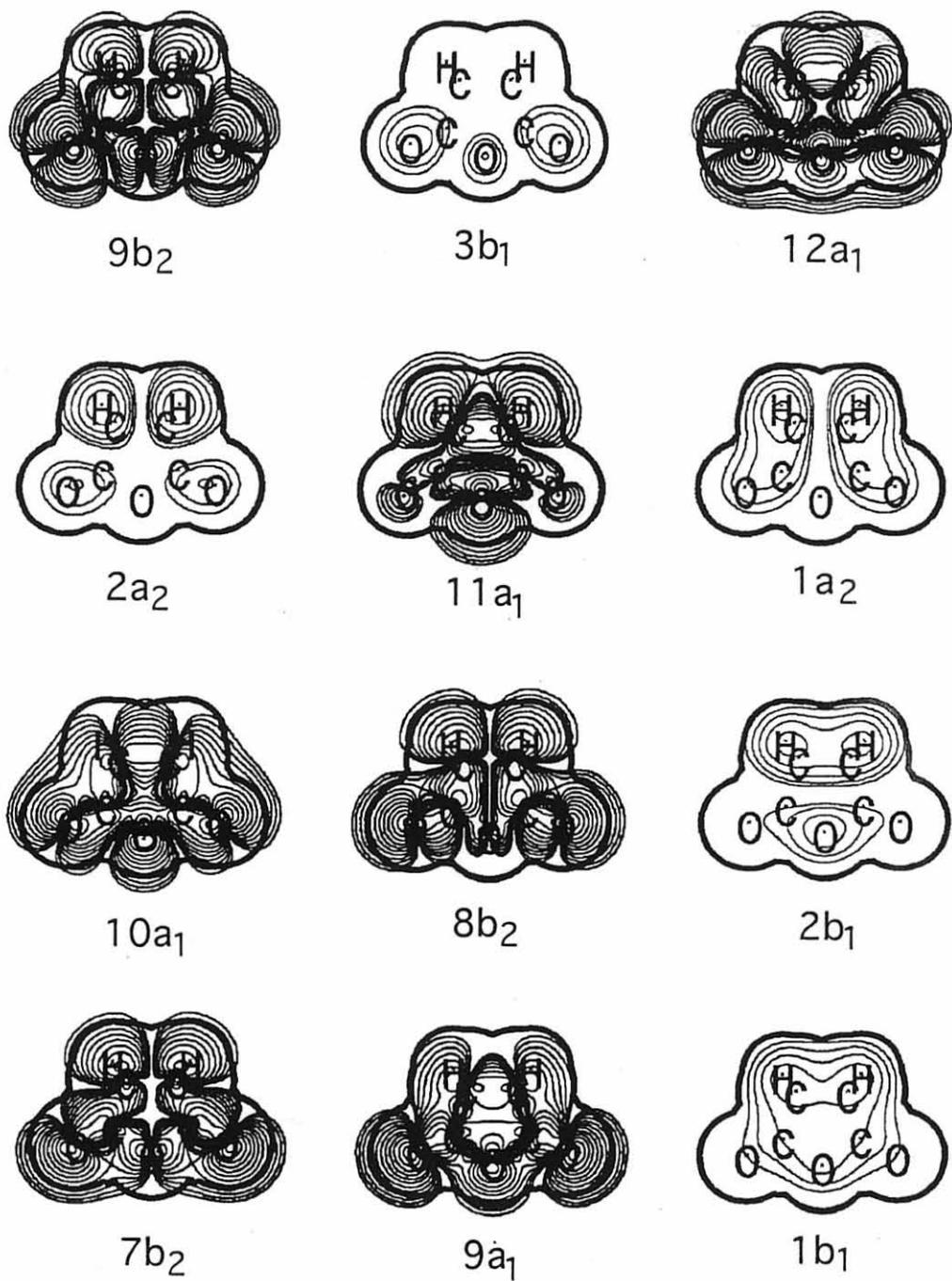


図 4.15 無水コハク酸の電子密度マップ

表4 無水コハク酸の帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	$\Delta E/\text{meV}$	m
1	10.84	12.57	9b ₂	n ₀	-200	
2	11.65	13.24	3b ₁	n ₀	-170	
3	12.10	13.30	12a ₁	n ₀	-100	
4	13.18	14.24	2a ₂	π_{CO}		
5	13.94	15.78	11a ₁	n ₀		
6	14.93	16.75	1a ₂	π_{CO}		
7	15.2	17.10	10a ₁	σ_{CO}		
8	15.37	17.26	8b ₂	σ_{CO}		
9	15.62	17.55	2b ₁	n ₀		
10	16.38	18.78	7b ₂	σ_{CO}	-310	
11	17.00	19.33	9a ₁	σ_{CO}	-290	
12	17.69	20.09	1b ₁	n ₀		

§ 4. 5 *p*-ベンゾキノン

共役カルボニル化合物として、*p*-ベンゾキノン $C_6H_4O_2$ を取り上げた。*p*-ベンゾキノンは天然にも存在する生理的に重要な環状ジカルボニル化合物で、塩素に似た強い刺激臭を持つ黄色針状結晶（融点 116℃）である。

p-ベンゾキノンは、イオン化エネルギーが小さい領域に、互いに接近した同位相と逆位相の酸素原子の非結合性軌道 n_{O^+} 、 n_{O^-} 、炭素炭素二重結合の π 結合を形成している同位相と逆位相の結合性軌道 π_{CC^+} 、 π_{CC^-} の 4 つの分子軌道があり、これらのエネルギー準位について興味を持たれている。*p*-ベンゾキノンの電子スペクトルや光電子スペクトルは多くの研究者によって測定されているが、4 つの分子軌道が互いに接近しているため、その帰属が困難であった。光電子スペクトルのこれまでの帰属を表 5 に挙げた¹⁻⁷⁾。

本研究ではこれまでとは別の観点から、紫外光電子スペクトルの帰属を行うことを目的として、*p*-ベンゾキノンの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、速度分解ペニングイオン化電子スペクトル CERPIES、ペニングイオン化反応における部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 CEDPICS を測定した。固体試料のため、サンプル管を被ったリボンヒーターで加熱して測定を行った。分子軌道計算に用いた分子構造は、気相の電子回折によるデータ¹⁸⁾を用いた。なお、軸の取り方は Mulliken recommendation (図 4.16) によった。

p-ベンゾキノンの UPS と PIES、CERPIES、CEDPICS を、それぞれ図

4.17、図 4.18、図 4.19-1,2 に示す。さらに、6-31G 基底による計算結果と本研究における帰属との対応を図 4.20に示す。紫外光電子スペクトルにおいて、バンド 3 とバンド 4 を区別している文献もあるが、ここでは両バンドは重なっており、振動構造が見えているものと解釈した。ペニングイオン化電子スペクトルではバンド 4 の低電子エネルギー側へのピークシフトのため、バンドが分離している。

バンド 1 からバンド 4 の中で、ペニングイオン化反応における部分イオン化断面積が衝突エネルギーに対し正の依存性を示すのはバンド 3 のみで、速度分解ペニングイオン化電子スペクトルPIESでもこの傾向が見られる。アクロレインや無水マレイン酸などの研究からカルボニル基の酸素原子近傍とヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用は引力的で、この引力の大きさは $\text{C}=\text{C}$ 結合の分子面外方向に広がる π 電子との引力的な相互作用よりも大きいことが分かっている。さらに、 $\text{C}=\text{C}$ 結合にカルボニル基が共役すると π 電子との引力性は弱められることも分かっている。このことからバンド 3 には π_{CC}^- の性質を持つ $1b_{1g}$ 軌道が帰属される。UPS の振動構造は、この軌道のイオン化による振動構造であると考えられる。PIES のバンド 4 は、CEDPICS の傾きが 4 つの中でもっとも緩く、 π_{CC}^+ の性質を持つ $2b_{3u}$ 軌道が帰属される。この軌道は、 π_{CC}^+ の性質だけでなく、酸素原子の非共有電子対が分子面外方向に広がった $n_{\text{O}\perp}$ の性質も持っている。分子軌道の係数はむしろ $n_{\text{O}\perp}$ の方が大きく、このことが CEDPICS が右下がりである原因であると考えられる。PIES のバンド 4 はこの引力性により、UPS に対して低電子エネルギー側にシフトし、バン

ド3と分離する。しかし、 $n_{O\perp}$ は、分子面内方向に電子密度が広がった n_O ほど引力的ではない。

これに対し、4つのバンドの中で負の傾きが大きいバンド1とバンド2は酸素原子の非共有電子対が分子面内方向に広がった n_O に対応するが、CEDPICSの傾きの違いからバンド1には $4b_{3g}$ (n_{O^-}) 軌道、バンド2には $5b_{2u}$ (n_{O^+}) 軌道が帰属される。バンド1に帰属される $4b_{3g}$ 軌道は、 $He^*(2^3S)$ と斥力的である水素原子近傍に電子密度の広がりを持つので、CEDPICSはバンド2よりも傾きが緩くなる。これらのバンド1、バンド2は、低電子エネルギー側のバンドに比べ強度が弱く、バンド幅が広いが、UPSに対し $-200\text{meV} \sim -300\text{meV}$ のピークシフトが観測された。PIESで高電子エネルギー側のバンドの相対強度が弱いのは、*p*-ベンゾキノンの電子親和力が大きいためであると考えられる。

$He^*(2^3S)$ との相互作用ポテンシャルの異方性を利用したこれらの帰属は、高分解能紫外光電子分光による帰属^{15,61}や、計算(CASSCF法)による帰属⁷¹ともほぼ一致しており、今まであいまいだった*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。この帰属を6-31G基底を用いた *ab initio* 分子軌道計算から得られたエネルギー順位と比較すると、他の共役カルボニル化合物と同様に、 n_O と π_{CC} が逆転していることがわかる。

さらに、相互作用ポテンシャルの異方性を利用して、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。

バンド5には、 $1b_{2g}$ (π_{CO^-}) 軌道が帰属される。カルボニル基の分子面外方向に広がった π 電子と $He^*(2^3S)$ との相互作用は弱い引力性であることが分かっている。バンド5の CEDPICS はもっとも緩い傾き $m=-0.06$ を持ち、弱い引力であることを示している。ピークシフトはほとんどない。

バンド6,7には、 $3b_{3g}$ (n_{O^-}) 軌道と $1b_{3u}$ (π_{CO^+}) 軌道が帰属される。CEDPICSの傾きは $m=-0.11$ で、バンド5よりも負の傾きが大きく、低電子エネルギー側へのピークシフトが観測される。

バンド8には、 $8a_g$ (σ_{CO}) 軌道が帰属される。CEDPICSの傾きは $m=-0.15$ で負に大きく傾いている。PIESの強度は強く、 -280meV のピークシフトが観測され、 σ_{CO} に対応するバンドの特徴を持っている。

バンド9には、 $7b_{1u}$ (σ_{CO}) 軌道が帰属される。PIESのバンド強度が大きく、低電子エネルギー側にシフトしているため、PIESではバンド8とバンド10の谷をうめるような位置にくる。

バンド10には、 $4b_{2u}$ (σ_{CH}) 軌道が帰属される。水素原子近傍と $He^*(2^3S)$ との相互作用は斥力的であり、ピークシフトは見られない。

PIESで最も強度の大きなバンド(11,12,13)には、 $6b_{1u}$ (σ_{CO}) 軌道、 $7a_g$ (σ_{CO}) 軌道、 $3b_{2u}$ (σ_{CC}) 軌道が帰属される。 σ_{CO} の寄与により、CEDPICSは $m=-0.15$ で負の傾きが大きい。また、バンド強度が大きく、約 300meV 低電子エネルギー側へのピークシフトが見られる。

§ 4. 5 の文献

- [1] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, and C. R. Brundle *Molecular Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 1970.
- [2] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, and V. Hornung *Angew. Chem.* 1971, 83, 405.
- [3] C. R. Brundle, M. B. Robin, and N. A. Kuebler *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 1466.
- [4] T. Kobayashi *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1975, 7, 349.
- [5] G. Lauer, W. Schäfer, and A. Schweig *Chem. Phys. Letters* 1975, 33, 312.
- [6] D. Dougherty and S. P. McGlynn *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 3234.
- [7] M. Braga and S. Larsson *Chem. Phys.* 1992, 162, 369.
- [8] K. Hagen and K. Hedberg *J. Chem. Phys.* 1973, 59, 158.

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 <i>et al.</i>	1970	n_O	n_O	π_{CC}	π_{CC}
(2) Cowan <i>et al.</i>	1971	n_O^-	π_{CC}^+	n_O^+	π_{CC}^-
(3) Brundle <i>et al.</i>	1972	n_O^+	π_{CC}^+	π_{CC}^-	n_O^-
(4) Kobayashi	1975	n_O^-	π_{CC}^+	n_O^+	π_{CC}^-
(5) Lauer <i>et al.</i>	1975	n_O^-	n_O^+	π_{CC}^+	π_{CC}^-
(6) Dougherty <i>et al.</i>	1977	n_O^-	n_O^+	π_{CC}^+	π_{CC}^-
(7) Braga <i>et al.</i>	1992	n_O^-	n_O^+	π_{CC}^+	π_{CC}^-

- (1) アクロレイン、および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) π_{CC} と n_O との振動構造の違いと、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係するという仮定
- (7) MC SCF 法の1つである CASSCF 法の計算結果

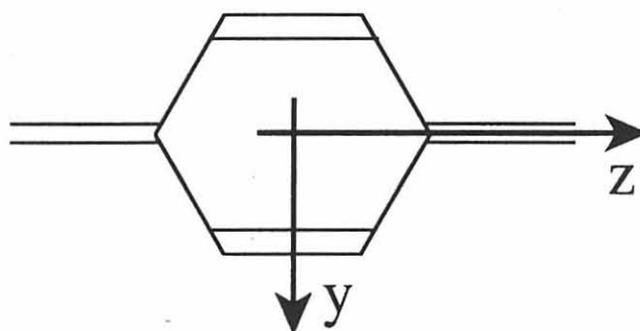


図4.16 *p*-ベンゾキノンの軸の取り方

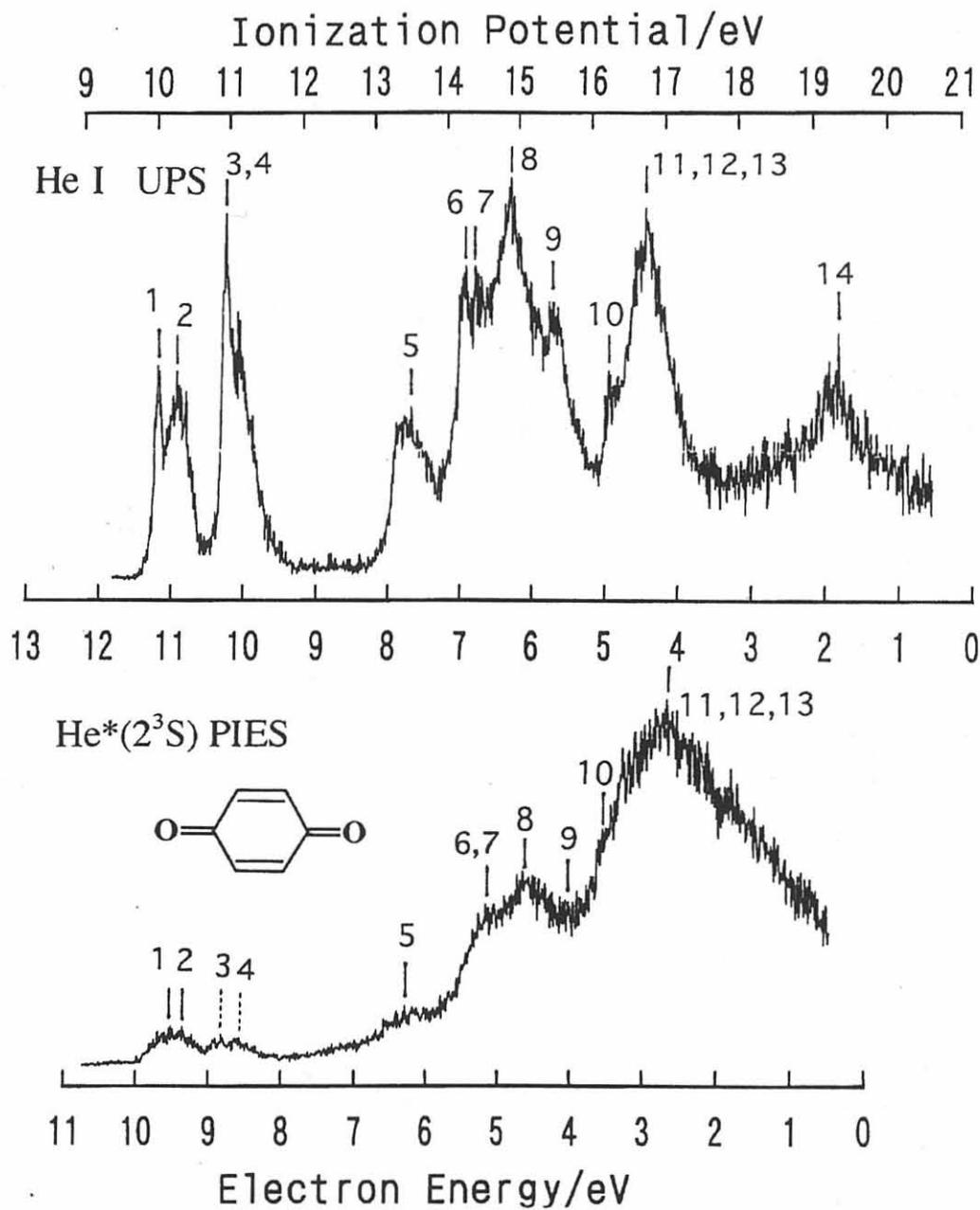


図 4.17 *p*-ベンゾキノンの UPS と PIES

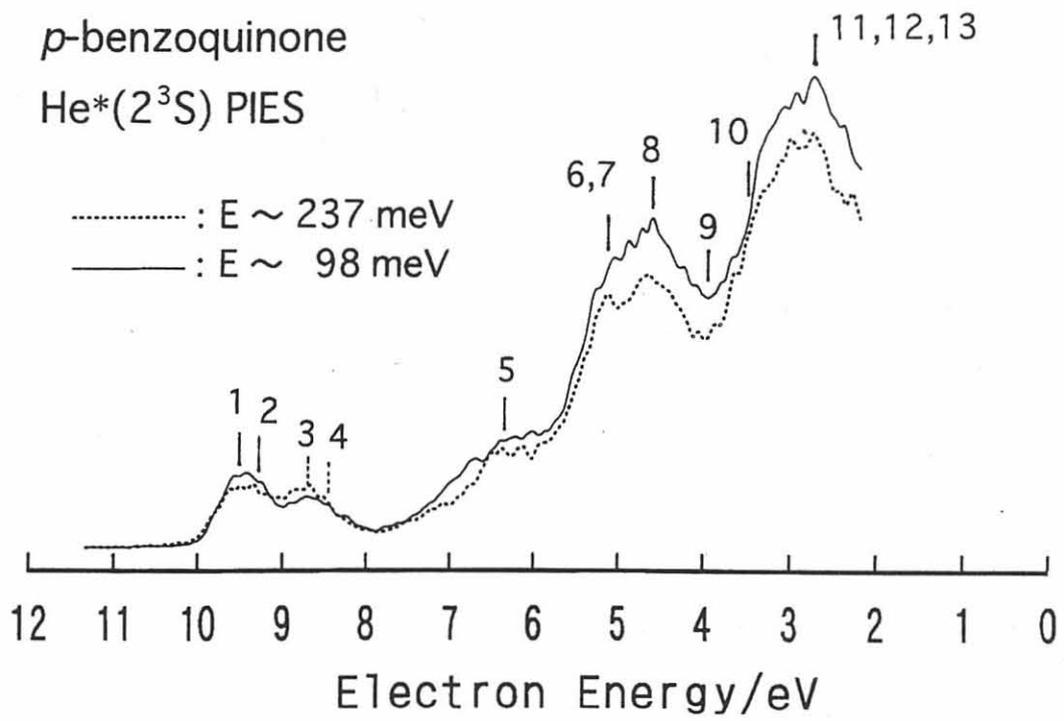


図 4.18 *p*-ベンゾキノンの CERPIES

表6 *p*-ベンゾキノンの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	$\Delta E/\text{meV}$	m
1	10.03	12.04	4b _{3g}	n ₀ ⁻		-0.11
2	10.29	12.67	5b _{2u}	n ₀ ⁺		-0.16
3	11.00	11.28	1b _{1g}	π_{CC^-}		+0.12
4	11.00	11.04	2b _{3u}	π_{CC^+}		-0.06
5	13.46	15.08	1b _{2g}	π_{CO^-}		-0.06
6,7	14.31	16.06	3b _{3g}	n ₀ ⁻		-0.11
	14.44	16.34	1b _{3u}	π_{CO^+}		
8	14.95	16.29	8a _g	σ_{CO}	-280	-0.15
9	15.50	17.12	7b _{1u}	σ_{CO}		
10	16.28	17.63	4b _{2u}	σ_{CH}		
11, 12, 13	17.	18.62	6b _{1u}	σ_{CO}	-300	-0.15
		19.41	7a _g	σ_{CO}		
		19.76	3b _{2u}	σ_{CC}		
14	19.40	22.79	6a _g	σ_{CC}		

He*(2³S) + *p*-benzoquinone

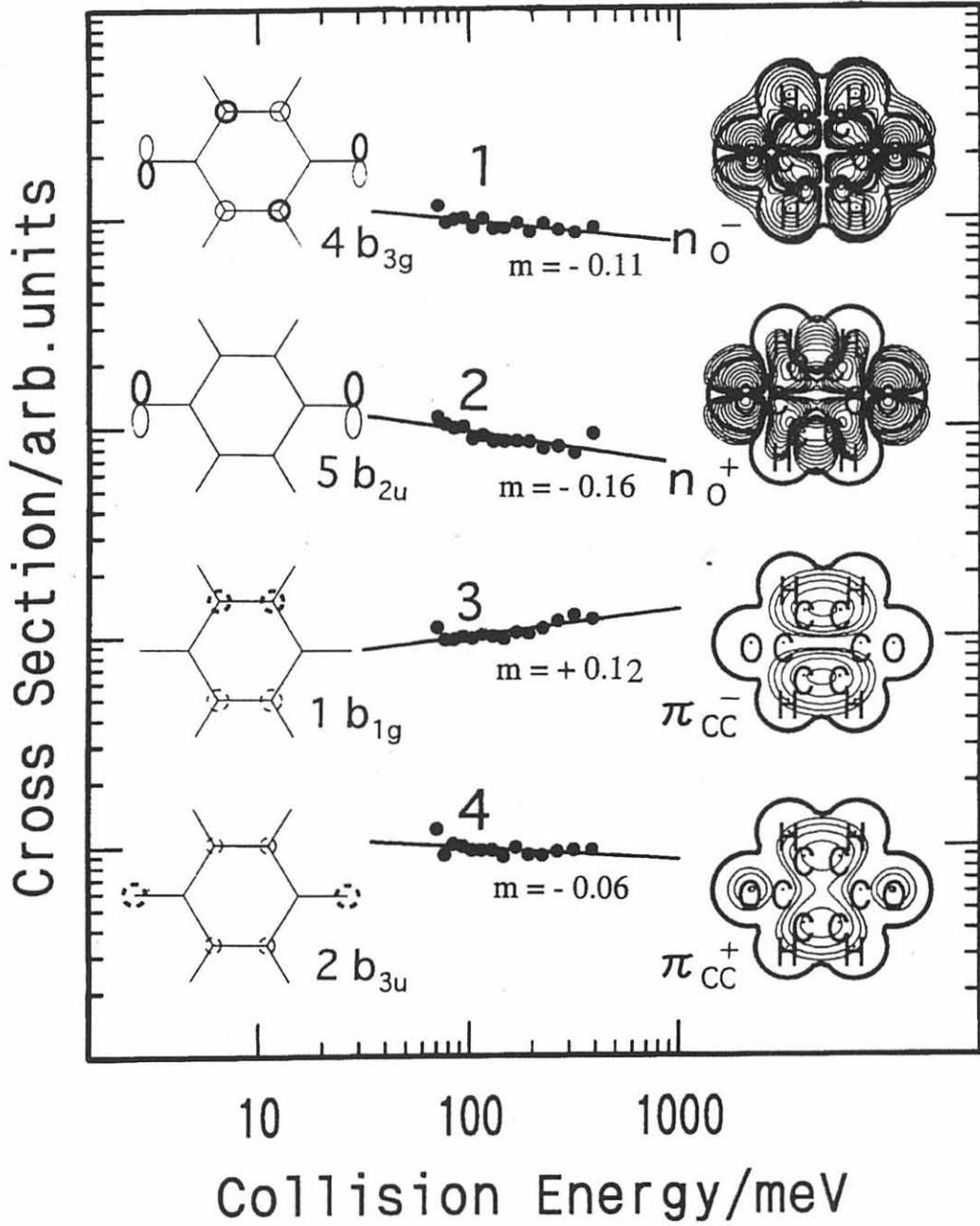


図4.19-1 *p*-ベンゾキノンの CEDPICS 1

He*(2³S) + *p*-benzoquinone

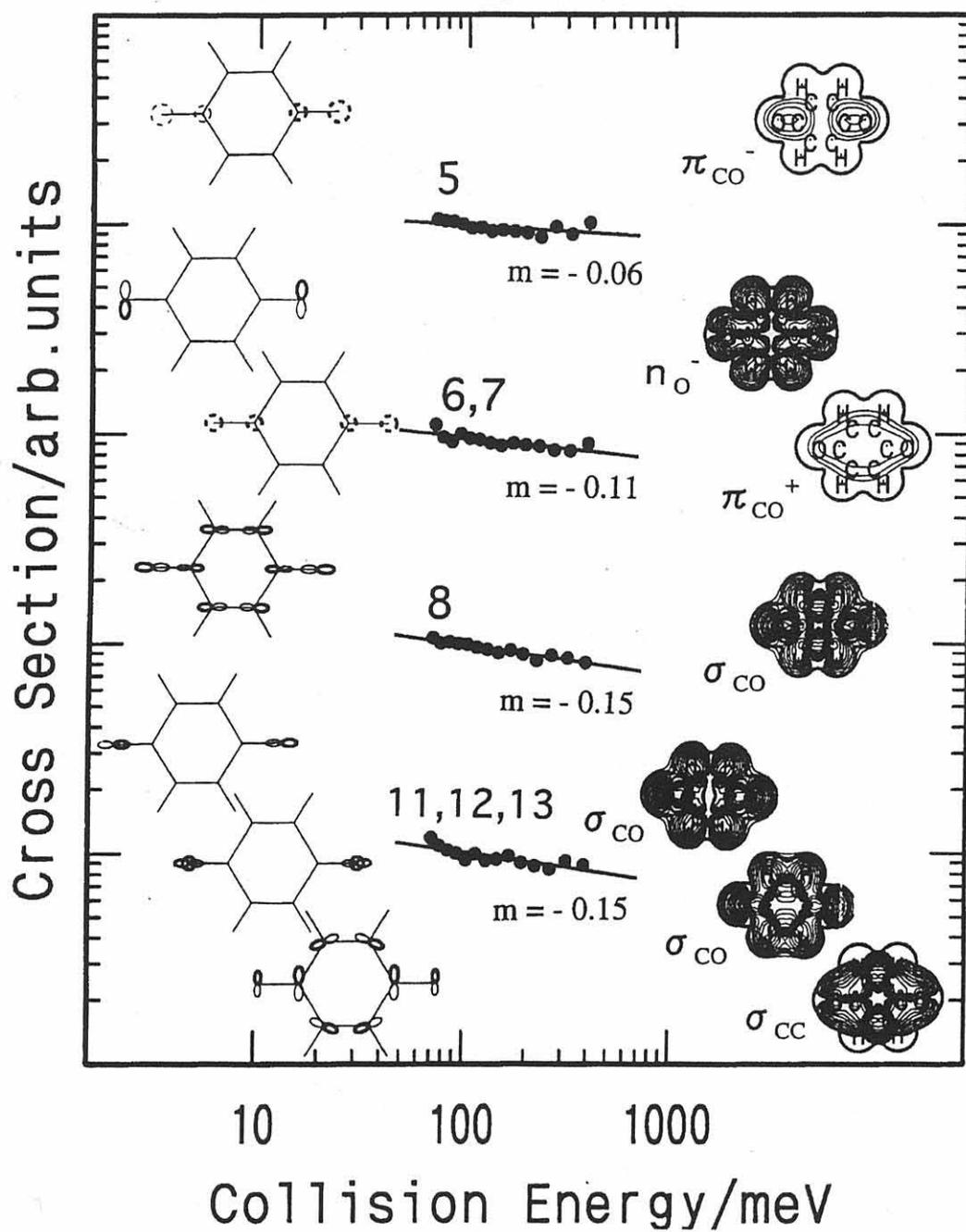


図 4.19-2 *p*-ベンゾキノンの CEDPICS 2

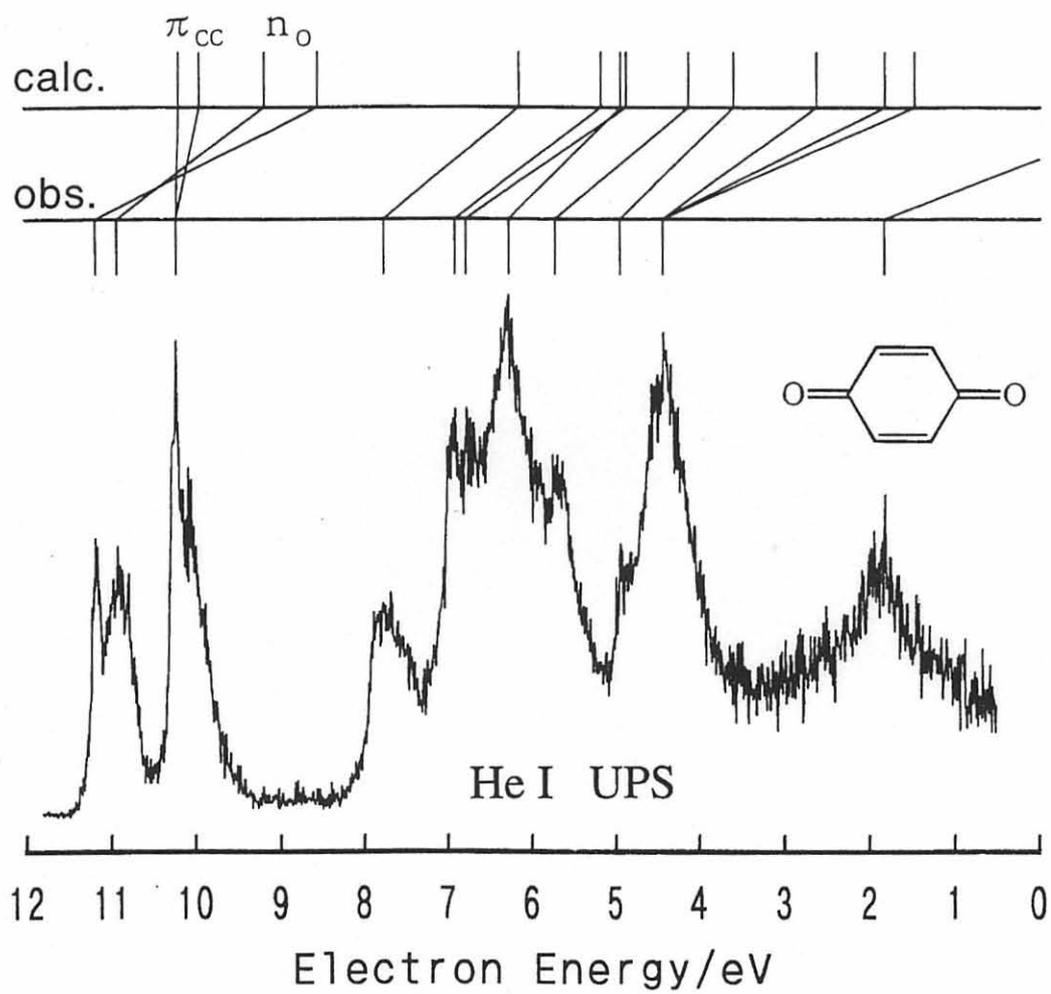


図 4.20 計算結果と本研究における帰属との関係

§ 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、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 (2DPIES) 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¹¹⁾。

ペニングイオン化過程で重要なパラメータには、衝突エネルギーと放出電子の運動エネルギーの2つがある。これまで述べてきた速度分解ペニングイオン化電子スペクトル (CERPIES) は衝突エネルギーを特定の値に固定して、また、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) は観測する電子の運動エネルギーを特定の値に固定して、他方のパラメータに対するイオン化された電子の数を連続的に計測する方法である。これらは、最終的には2つのパラメータの二次元的な連続関数として電子を観測する方法に統一されるべきものである。CERPIES あるいは CEDPICS の測定で、それぞれ固定するパラメータの値を徐々にずらせば二次元化は可能であるが、実際には非効率的である。とくに CERPIES を繰り返す場合、固定する運動エネルギーでない速度の準安定励起原子による信号も検出可能であるが、個々の測定では検出していない。当研究室では、大規模マルチチャンネルスケーラ (2MB) を用いて、飛行時間分解した準安定励起原子の速度依存信号を μ 秒程度の時間分解能で逐次メモリに格納して積算することにより、2DPIES の開発に成功した^{12,31)}。このス

ベクトルから従来の CERPIES や CEDPICS を得、相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報を取り出すことができるだけでなく、衝突エネルギーに依存したピークシフトやピーク幅の変化を観測できる可能性がある。

準安定励起原子の飛行時間分解にはメカニカルチョッパーを用いているが、時間分解能の制約もあるため、1枚の円盤に4個のスリットしかついていない。スリット幅の総和の円盤一周に対する比が約百分の一程度であるため、準安定励起原子ビームの百分の一程度しかイオン化源として用いていないことになる。当研究室では準安定励起原子の利用効率を高めるために、時間相関法を擬ランダムチョッパーに適用した^{14,51}。擬ランダムチョッパーを用いて測定された時間スペクトルは擬直交性を用いて解析することで、飛行時間スペクトルを得ることができる。

アセトンの CERPIES、CEDPICS を、それぞれ図 4.21、図 4.22-1,2 に示す。帰属は、Kimura らによる紫外光電子スペクトルの帰属⁶¹ を参考にした。得られた結果は、他のカルボニル化合物の結果とよく一致していた。分子軌道計算、および、分子軌道の模式図、電子密度マップを描くのに用いたアセトンの分子構造は、電子回折とマイクロ波分光を併用して得られたデータ⁷¹ を用いた。

バンド1は、 $5b_2 (n_0)$ 軌道が帰属され、ホルムアルデヒドのバンド1に対応する。光電子スペクトルで、非結合性軌道からのイオン化に対応するバンドは鋭いのが一般的であり、実際、UPS のバンド1は、他のバンドと比べると明らかに鋭い。CEDPICS は $m = -0.42$ 、UPS に対するピークシフトは -300meV で、ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互

作用は引力的である。

バンド2は、 $2b_1$ (π_{CO}) 軌道が帰属され、ホルムアルデヒドのバンド2に対応する。CEDPICSは $m=-0.37$ で、バンド1よりも負の傾きが小さく、ピークシフトは見られない。バンド3は、 $4b_2$ (σ_{CH}) 軌道が帰属される。CEDPICSは $m=-0.22$ で、緩い右下がりである。水素原子近傍と $He^*(2^3S)$ との相互作用は斥力的であるが、カルボニル基の強い引力性のために (バンド4の強度が大きい) 右下がりになると考えられる。

バンド4は、 $8a_1$ (σ_{CO}) 軌道が帰属され、ホルムアルデヒドのバンド3に対応する。PIESは σ_{CO} に特徴的な強い強度と低電子エネルギー側へのピークシフトがみられる。CEDPICSは $m=-0.43$ で、強い引力性であることを示している。

バンド5は、 $1a_2$ (σ_{CH}) 軌道が帰属されるが、PIESにおいて、バンド4の強度が大きいことと、低電子エネルギー側にシフトしているためバンド4と重なっている。

バンド6は、 $1b_1$ (σ_{CH}) 軌道が帰属される。バンド3と同様に、CEDPICSの傾きは緩やかである。

バンド7は、 $7a_1$ (σ_{CO}) 軌道が帰属される。PIESにおいて、このバンドは σ_{CO} に対応するため、強度が大きく、シフトしているはずである。紫外光電子スペクトル UPS で Kimura らは、バンド7を $IP=16.1\text{eV}$ としているが、低電子エネルギー側にシフトしていることから、バンド7はバンド6と重なっていると考えた方が妥当である。 $IP=16.6\text{eV}$ にバンド8を当てているが、バンド8は $IP=16.1\text{eV}$ あたりであると考えられる。

バンド 8 は、 $3b_2$ (σ_{CC}) 軌道が帰属され、ホルムアルデヒドのバンド 4 に対応する。しかし、バンド 7 の影響を受けているため、CEDPICS は大きな右下がりを示す。

バンド 9 は、 $6a_1$ (σ_{CO}) 軌道が帰属される。 σ_{CO} の性質を持つ分子軌道に対応するので、PIES のバンド 9 は相対強度が大きく、CEDPICS は非常に大きな右下がりを示す。

以上の結果は、アセトンの光電子スペクトルの従来の帰属をおおまかに支持する結果であり、バンド 7 とバンド 8 については若干の修正をすることができた。また、カルボニル基近傍の 3 方向と $\text{He}^*(2^3S)$ との引力的相互作用の大きさの関係は、他のカルボニル化合物と同じであることが見いだされた。

§ 4. 6 の文献

- [1] 岸本直樹、山多利秋、小川哲司、山門英雄、大野公一
分子構造総合討論会 **1995**, 1A23
- [2] 山門英雄、小川哲司、大野公一
分子構造総合討論会 **1994**, 4C07
- [3] 山門英雄、小川哲司、山多利秋、大野公一
日本化学会第69春季年会 **1995**, 1F431
- [4] K. Ohno, H. Yamakado, T. Ogawa, and T. Yamata
XIX ICPEAC, **1995**, 413.
- [4] 岸本直樹、山門英雄、大野公一
分子構造総合討論会 **1994**, 3aP44
- [5] N. Kishimoto, H. Yamakado, T. Yamata, T. Ogawa, and K. Ohno
XIX ICPEAC, **1995**, 807.
- [6] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata
Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules;
Japan Scientific: Tokyo, **1981**.
- [7] 日本化学会 化学便覧基礎編 改訂2版 **1975**, 1387.

acetone

He*(2³S) PIES

-----: E ~ 220meV

—————: E ~ 100meV

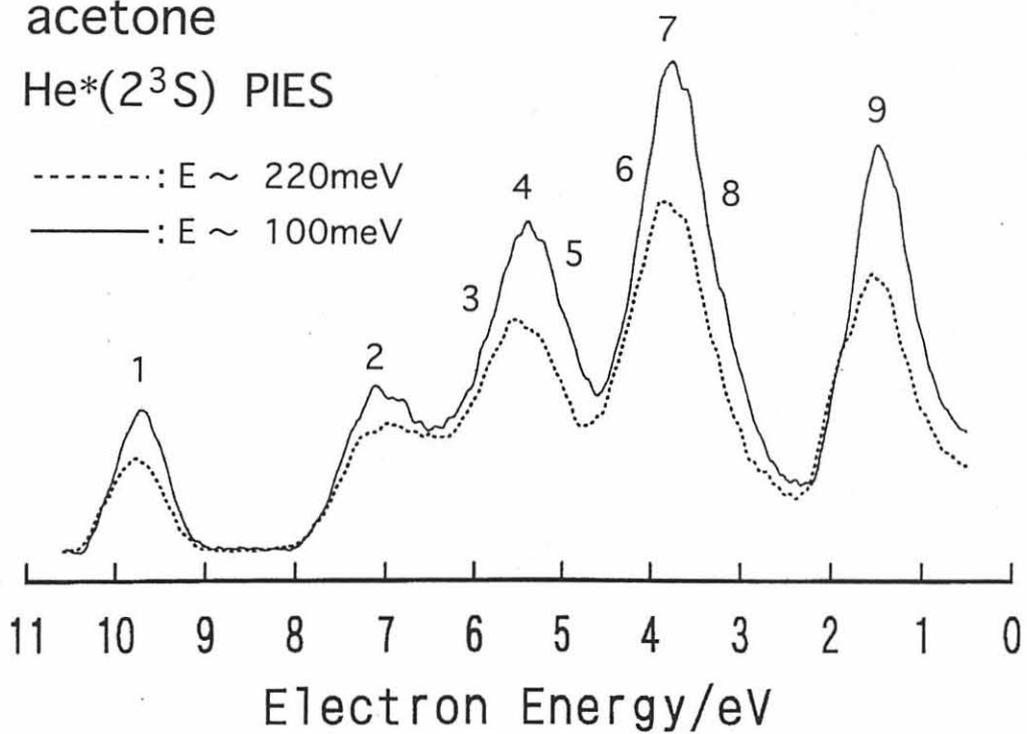


図4.21 アセトンの CERPIES

表7 アセトンの帰属

band	obs.IP/eV	calc.IP/eV	orbital	character	$\Delta E/\text{meV}$	m
1	9.70	11.08	5b ₂	n ₀	-0.42	
2	12.59	13.00	2b ₁	π_{CO}	-0.37	
3	13.41	14.39	4b ₂	σ_{CH}	-0.22	
4	14.04	15.34	8a ₁	σ_{CO}	-0.43	
5	14.8	15.46	1a ₂	σ_{CH}		
6	15.60	16.99	1b ₁	σ_{CH}	-0.21	
7	15.6	17.31	7a ₁	σ_{CO}	-0.37	
8	16.1	17.52	3b ₂	n ₀	-0.43	
9	17.9	20.08	6a ₁	σ_{CO}	-0.48	

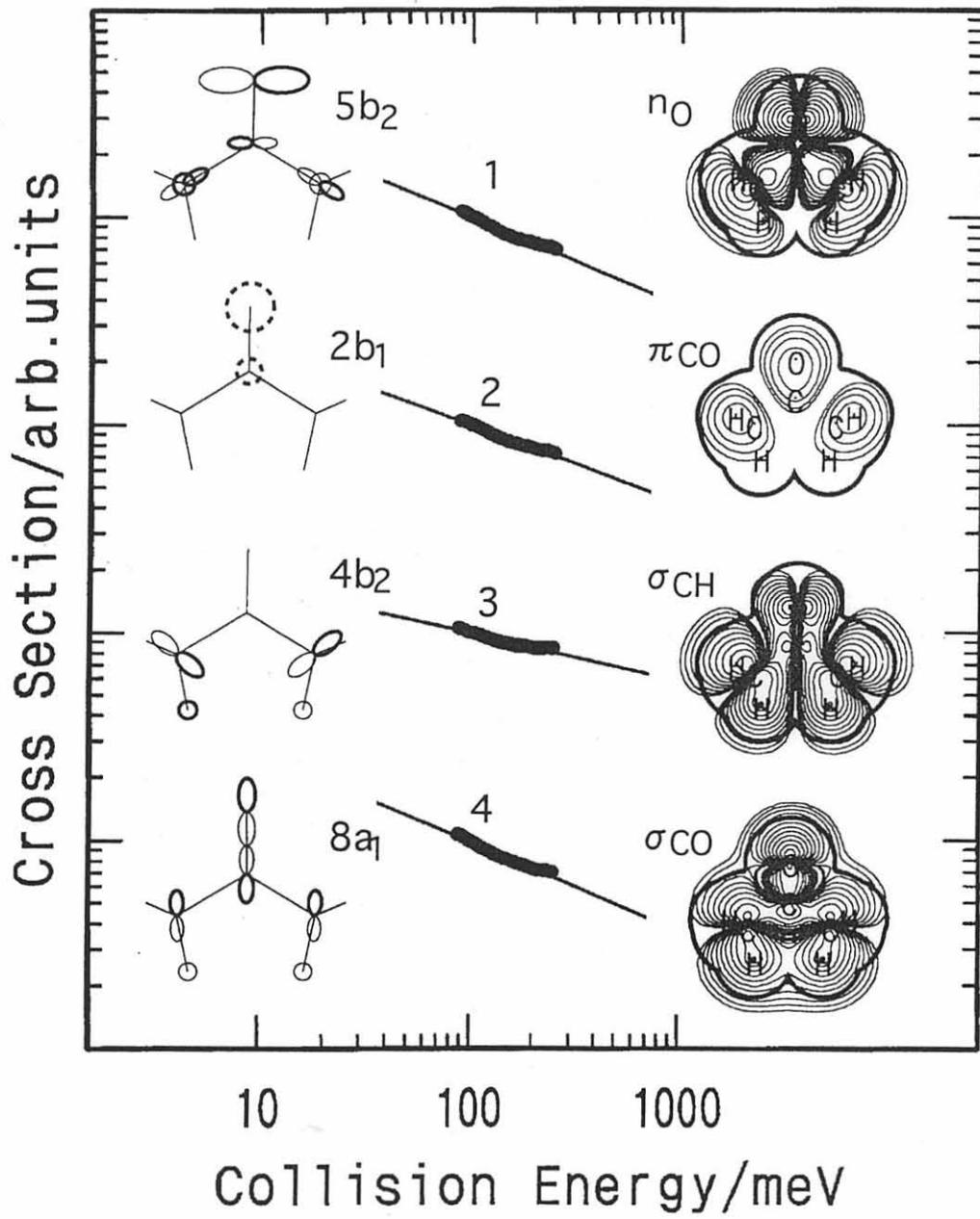


図 4.22-1 アセトンの CEDPICS 1

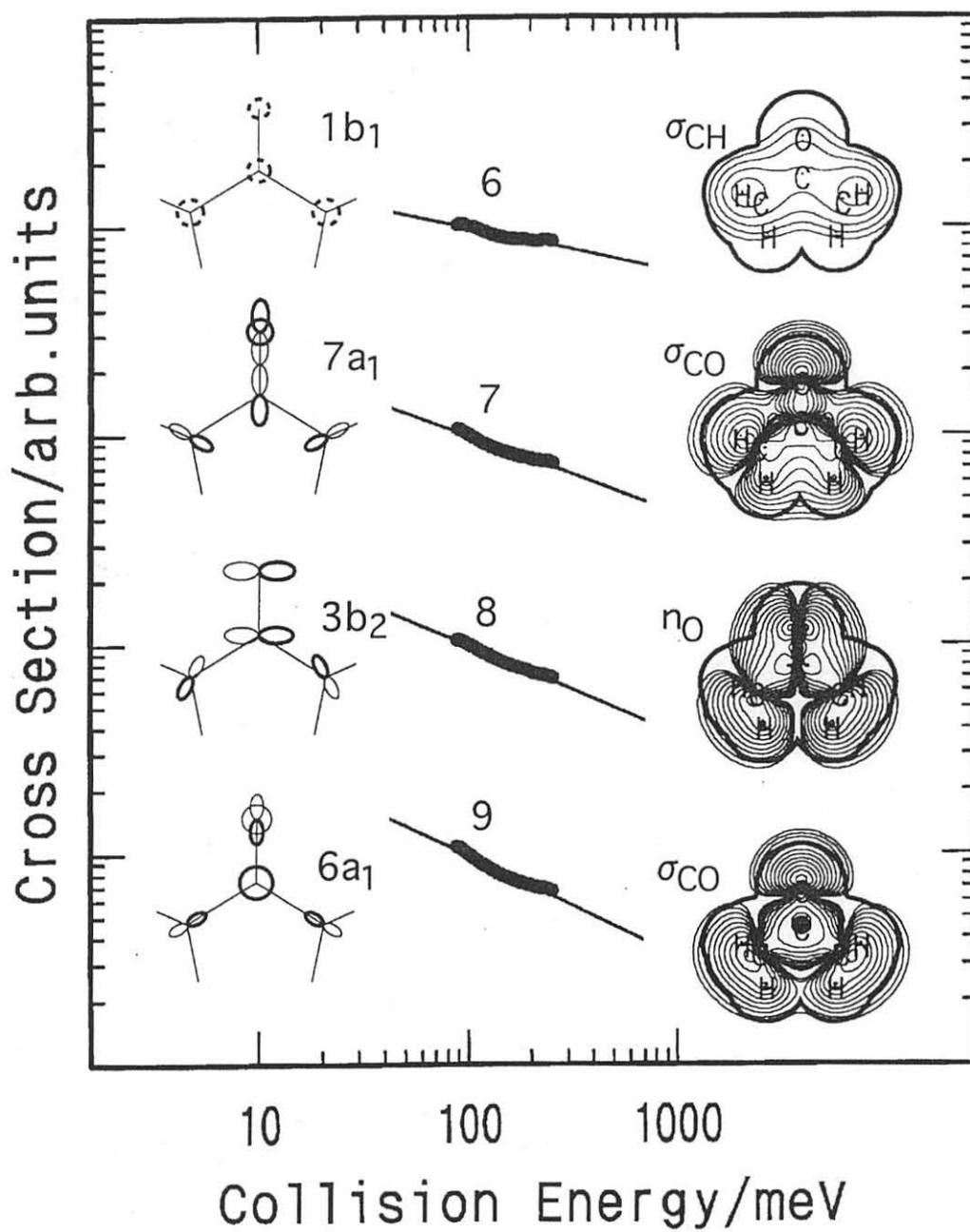


図 4.22-2 アセトンの CEDPICS 2

§ 4. 7 衝突エネルギー依存性の置換基効果

ペニングイオン化反応における部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性は、置換基によって一定の傾向を示すことが分かった。共役カルボニル化合物は、C=C結合にカルボニル基が置換した化合物であると見ることが出来る。最も簡単な共役カルボニル化合物であるアクロレインは、エチレンの水素1つをカルボニル基（ホルミル基）で置換した化合物である。エチレンとアクロレインのC=C結合の分子面外方向と、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には違いが見いだされた。

ペニングイオン化反応は、分子表面の外側への電子密度の広がりが多いほどその部位での反応確率が高くなるので、分子の特定の方向と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用ポテンシャルは、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) から知ることが出来る。C=C結合の分子面外方向と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用ポテンシャルに関する情報は、 π_{CC} の性質を持つ分子軌道に帰属されたバンドの CEDPICS から得ることが出来る。

エチレン^[1] のバンド1、アクロレインのバンド2の CEDPICS はそれぞれ、 $m=-0.15$ 、 $m=-0.10$ であり、エチレンの方が引力性が強いことが分かる。この違いがホルミル基によるものであると考え、無水マレイン酸、*p*-ベンゾキノン、メチル基が置換したプロピレン^[2,3] の π_{CC} の軌道に対応する CEDPICS と比較した。さらに、メトキシ基を置換したメチルビニルエーテルについて π_{CC} の性質を持つ分子軌道に帰属されたバンドの CEDPICS を測定 (図4.23) し、表8にまとめた。メチルビニルエーテル

の光電子スペクトルの帰属は Friege らによってつけられており¹⁴¹、分子軌道計算に用いた分子構造は、マイクロ波分光のデータ¹⁵¹を用いた。さらに表には紫外光電子分光によって測定された π_{CC} の性質を持つ分子軌道のエネルギー準位も併記した。さらに *p*-ベンゾキノン、アクロレイン、エチレン¹⁴¹、およびメチルビニルエーテルの4つの化合物については π_{CC} の性質を持つ分子軌道に対応するバンドの CEDPICS を、分子軌道の模式図、電子密度マップとともに図 4.24 に示した。電子密度マップは、分子平面から、炭素の van der Waals 半径である 1.7 Å 離れた平面における断面図である。

表 8 から CEDPICS の傾きである m 値は、エチレンの水素を電子吸引基で置換すると大きくなり、電子吸引基で置換すると小さくなることが分かる。(無水マレイン酸については、 π_{CC} に対応するバンドが、 n_O の性質を持つ分子軌道に対応するバンドと重なっているため、 m 値が小さく観測される。) つまり、電子吸引基により引力性が弱められ、電子供与基により引力性が強められる。これは図 4.26 に示したように、 π_{CC} 軌道のエネルギー準位が電子吸引基によって低く、逆に電子供与基によって高くなる傾向があって、エネルギー準位が高い方が $He^*(2^3S)$ の $2s$ 軌道とのエネルギー差が縮まって軌道間相互作用が大きくなるためであると考えられる。したがって、イオン化断面積の衝突エネルギー依存性は、分子軌道のエネルギー準位の影響を受けることが示されたことになる。

メチルビニルエーテル、プロピレン、エチレン、アクロレイン、*p*-ベンゾキノンについて、 $C=C$ 結合の分子面外方向 (π 電子) とリチウム原子

との相互作用ポテンシャル計算を HF/4-31++G** レベルで行ったところ、測定値と同じ傾向が計算結果でも得られた。計算によるポテンシャル曲線を図 4.25 に示した。

§ 4. 7 の文献

- [1] K. Ohno, K. Okamura, H. Yamakado, S. Hoshino, T. Takami, and M. Yamauchi *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14247.
- [2] 高見知秀、大野公一 分子構造総合討論会 **1991**, 3bP01.
- [3] 高見知秀 博士論文 東京大学 平成3年度
- [4] H. Friege and M. Klessinger *J. Chem. Res. S* **1977**, 208.
- [5] P. Cahill, L. P. Gold, and N. L. Owen *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1620.

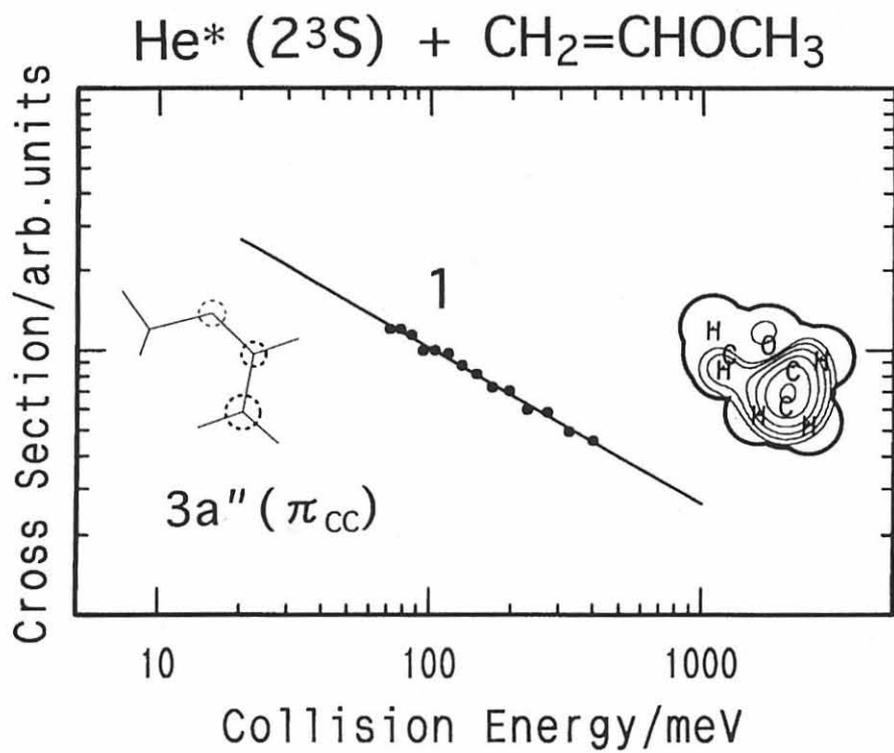
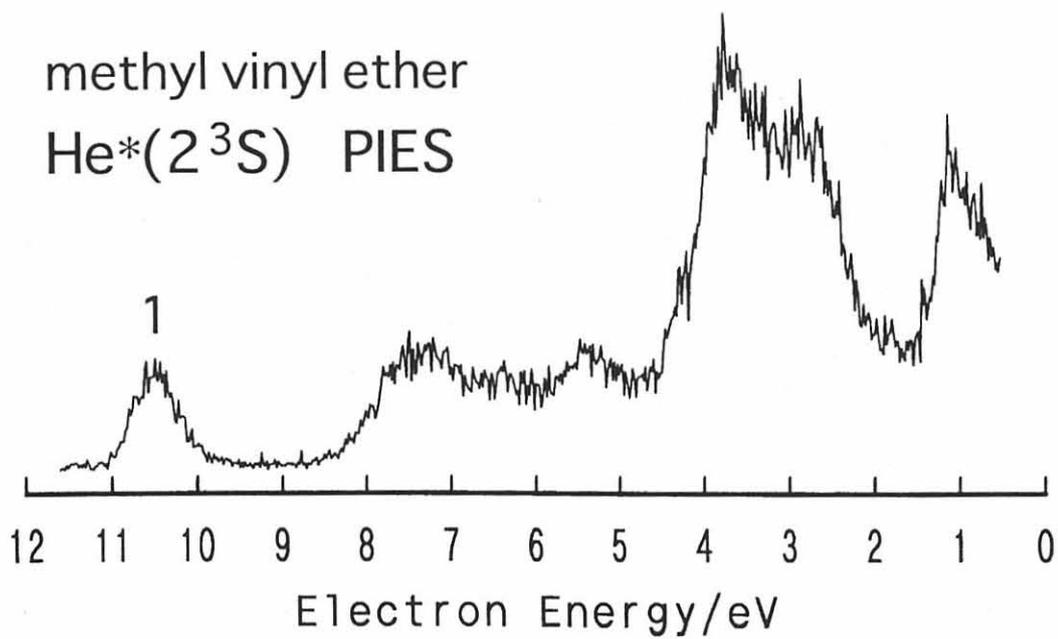


図 4.23 メチルビニルエーテルの PIES と CEDPICS

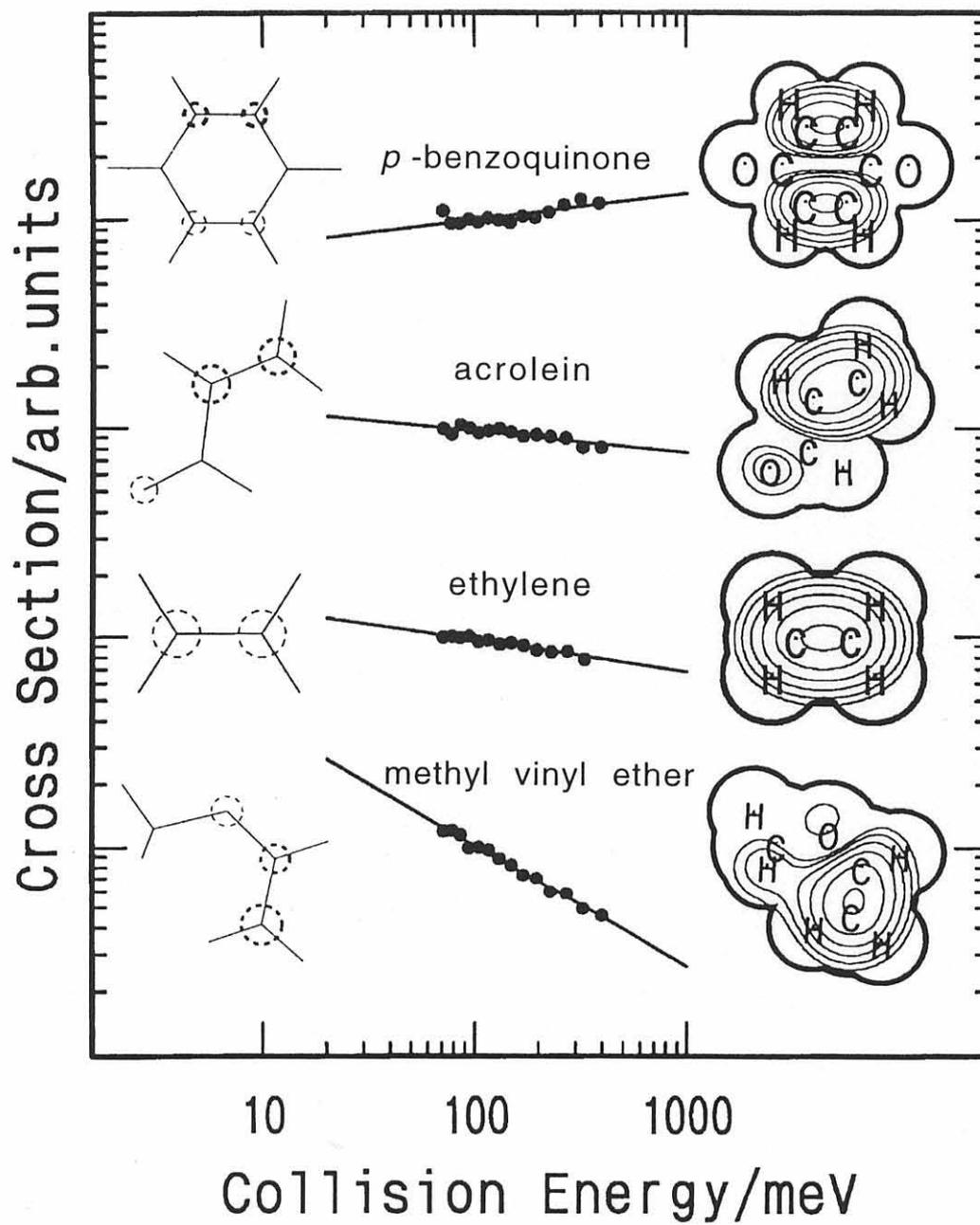


図4.24 π_{CC} の性質を持つ分子軌道に対応するバンドの CEDPICS

表8 C=Cを含む化合物の m 値と IP の実測値

compound	$m(\pi_{CC})$	exptl. IP (π_{CC}) / eV	
methyl vinyl ether	-0.59	8.9	
propylene	< -0.36	10.03	↑ 供与性大
ethylene	-0.15	10.51	
acrolein	-0.10	10.92	
<i>p</i> -benzoquinone	+0.12	11.00	
maleic anhydride	(-0.17)	11.84	↓ 吸引性大

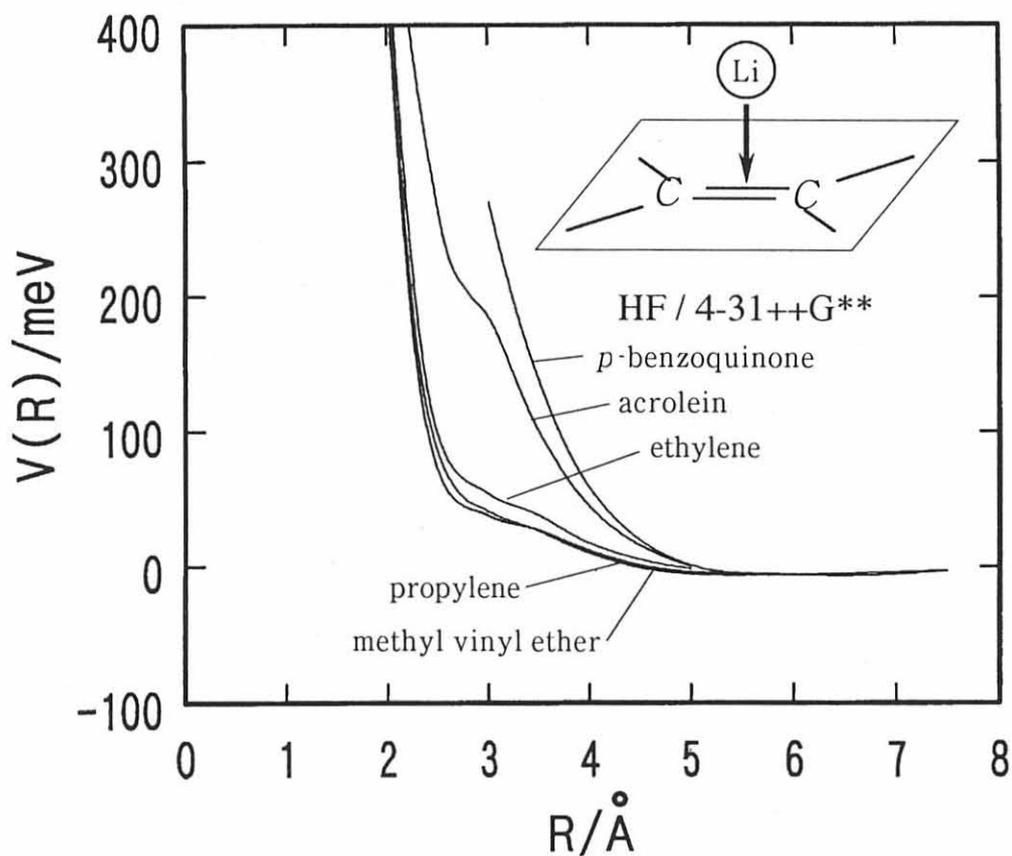


図4.25 リチウム原子との相互作用ポテンシャル計算

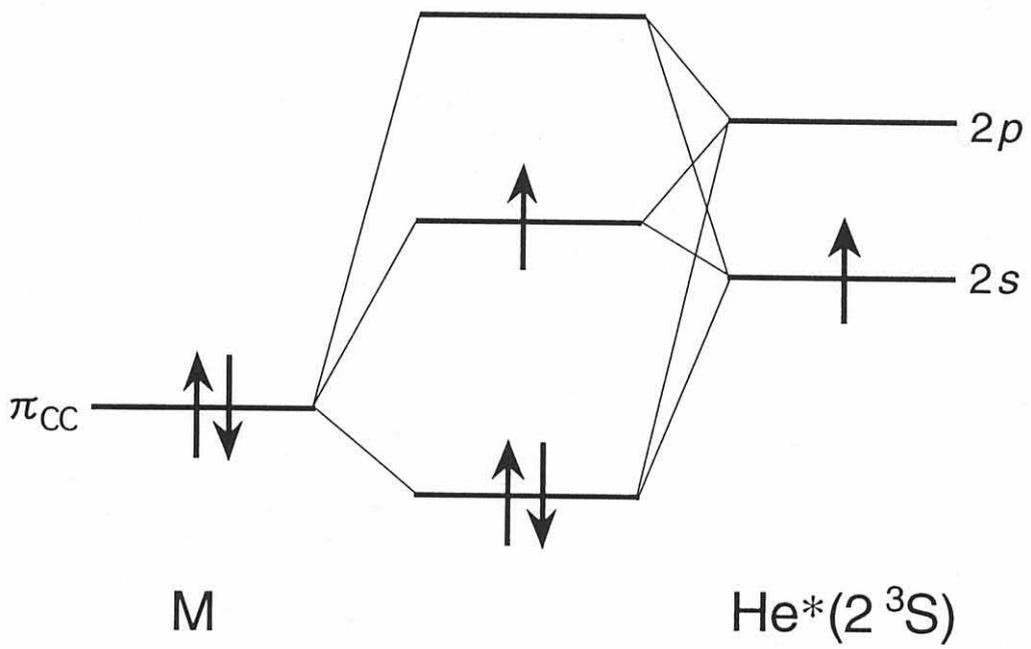


図 4.26 分子と $\text{He}^*(2^3S)$ のエネルギー準位

第5章 総括

分子と希ガスの準安定励起原子の衝突に伴うペニングイオン化反応を利用した電子分光を、いくつかのカルボニル化合物に適用した。ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ によるペニングイオン化電子分光は、He I 共鳴線を用いた紫外光電子分光とほぼ同じエネルギー領域のスペクトルを与えるが、光電子分光がイオン化源に光を用いるのに対し、ペニングイオン化電子分光は大きさを持った粒子を用いるため、分子軌道の空間的な広がりや、相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報を与える。本研究で得られた新たな知見を以下にまとめた。

(1) 速度分解ペニングイオン化電子分光により、カルボニル化合物の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。カルボニル基の酸素原子近傍と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との間には強い引力的な相互作用が働くが、分子面外方向、分子面内で $\text{C}=\text{O}$ 結合軸方向、分子面内で $\text{C}=\text{O}$ 結合軸に垂直な方向では、引力的な相互作用の大きさが異なることが分かった。さらにこの大小関係は本研究で測定した全てのカルボニル化合物で認められた。また、無水マレイン酸では2つのカルボニル基にはさまれた酸素原子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との引力的相互作用に、分子面外方向と、分子面内方向で大きさの違いが見られた。

(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。特に共役カルボニル化合物では、 n_O の性質を持つ分子軌道と、 π_{CC} の性質を持つ分子軌道のエネルギー準位の高低が 4-31G や 6-31G を用いた *ab initio* 分子軌道計算では正しく計算されないことを見いだした。さらに、ペニンガイオン化反応における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、アクロレインで観測されていたサテライトバンドの帰属をつけることができた。

(3) 共役カルボニル化合物のように C=C 結合を含む分子で、C=C 結合の分子面外方向とヘリウム準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ との相互作用ポテンシャルは、電子供与性の大きな置換基が置換した化合物ほど引力性が大きくなることが分かった。このことは、相互作用ポテンシャルが分子軌道のエネルギー準位の高低に依存することを示している。なお、この考察は相互作用ポテンシャルの異方性を利用した本研究による帰属によって初めて成り立つものである。

付 録

学会発表目録

1. アクロレインの速度分解ペニングイオン化電子分光
岡村 浩司・山内 雅世・山門 英雄・大野 公一
日本化学会第68秋季年会 2F322、1994年10月 名古屋大学
2. 環状エーテル類の速度分解ペニングイオン化電子分光
山内 雅世・岡村 浩司・山門 英雄・大野 公一
日本化学会第68秋季年会 2F325、1994年10月 名古屋大学
3. 酸無水物の速度分解ペニングイオン化電子分光
岡村 浩司・山門 英雄・大野 公一
日本化学会第69春季年会 3E144、1995年3月 立命館大学
4. レーザー脱着法による多環芳香族炭化水素のペニングイオン化電子分光
山内 雅世・岡村 浩司・山門 英雄・大野 公一
日本化学会第69春季年会 3E145、1995年3月 立命館大学
5. ベンゾキノンの速度分解ペニングイオン化電子分光
岡村 浩司・山門 英雄・大野 公一
分子構造総合討論会 4Pb71、1995年9月 東北大学
6. 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
長田 有木郎・岡村 浩司・山門 英雄・大野 公一
分子構造総合討論会 4Pb72、1995年9月 東北大学
7. 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
岡村 浩司・山門 英雄・大野 公一
日本化学会第70春季年会 1F125、1996年3月 青山学院大学

発表論文目録

1. Penning Ionization of HCHO, CH₂CH₂, and CH₂CHCHO
by Collision with He*(2³S) Metastable Atoms

Koichi Ohno, Kohji Okamura, Hideo Yamakado, Shigeo Hoshino,
Tomohide Takami, and Masayo Yamauchi

J. Phys. Chem. **1995**, *99*, 14247.

謝辞

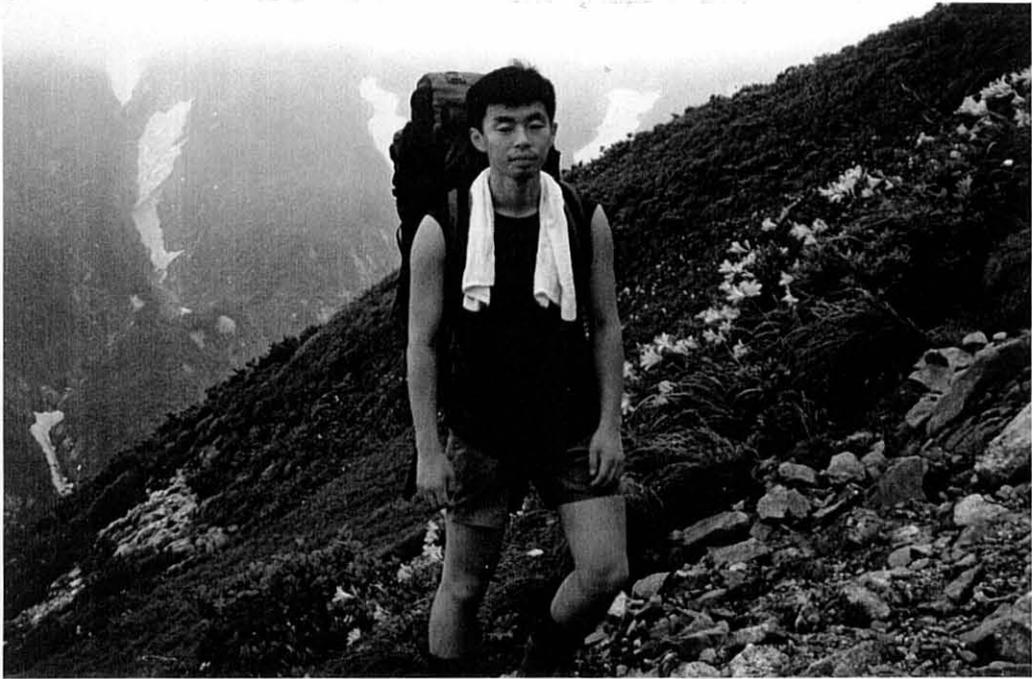
研究生生活全般にわたって、懇切丁寧にご指導してくださいました指導教官の大野公一教授に心から深く感謝の意を申し上げます。教授の研究に対する姿勢からは、2年間とは思えぬほど多くのことを学ばさせていただきました。

実験の細部までいろいろとご指導してくださいました山門英雄博士に深く感謝いたします。また、美齊津文典博士、山北佳宏博士をはじめ、大野研究室の先輩、同輩、及び後輩の方々からは、有益な助言をいただいたことが多々ありました。深く感謝いたします。

また、核磁気共鳴スペクトルと赤外吸収スペクトルの測定をしてくれた吉藤研の伊勢俊大氏、真空昇華精製の指導をしてくれた宮仕研の尾花良哲氏、本論文の編集に助言をしてくれた相澤博幸氏に感謝いたします。

平成8年2月

岡村浩司



◇◇◇ 著者近影 ◇◇◇

飯豊連峰 丸森峰 にて

撮影：河内 英雄（金属材料研究所）