

氏名・(本籍)	やま ざき まさ かず 山 崎 優 一
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2267号
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Studies on Shape of Molecular Orbitals and Molecular Surfaces by Penning Ionization Electron Spectroscopy (ペニングイオン化電子分光による分子軌道と分子表面の立体形状に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大野 公一 教授 藤村 勇一, 上田 潔 助教授 美齊津 文典

論 文 目 次

Chapter1 General introduction

Chapter2 Penning ionization

Chapter3 Experiment

Chapter4 Theoretical background and calculations

Chapter5 Potential energy surface of N₂, CO with He*(2³S)

Chapter6 Potential energy surface of benzene with He*(2³S)

Chapter7 Trajectory calculations of 2D-PIES for N₂, CO, and CH₃CN

Chapter8 Simultaneous determination of shape of MO and molecular surface of N₂ and CO with He*(2³S)

Chapter9 Concluding remarks

論 文 内 容 要 旨

Chapter1 General introduction

化学反応の立体効果を原子・分子の微視的視点から理解するためには、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)およびPES上での動力学を理解することが重要となる。また、分子軌道(MO)の形状は、化学反応の立体選択性を理解する上で極めて重要な因子となる。PESは、これまで多くの分光学的手法や衝突実験により研究されてきたが、PESの異方性に関する知見を得ることは一般に難しい。一方、MOは理論の産物ではあるが、最近、実験によりMO形状を観測する試みがなされ始めている。しかしながら、実験的MOと理論MOを直接比較して有意な情報を得るまでには至っていないのが現状である。そこで本研究では、準安定励起ヘリウム原子He*(2³S)と分子との衝突イオン化反応(ペニングイオン化)に着目し、

He*(2³S)原子と種々の分子とのPESおよび二原子分子のMOの形状を実験に基づいて決定することを試みた。

Chapter2 Penning ionization

He*(2³S)原子と分子Mとのペニングイオン化では、イオン化確率はHe 1s軌道とイオン化するMOの重なり大きさに支配される。また、He*(2³S)原子は分子を透過しないため、分子との接近限界である分子表面より外側の電子が反応に寄与する。衝突エネルギー/電子エネルギー分解二次元ペニングイオン化電子分光法からは、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) と衝突エネルギー分解ペニングイオン化電子スペクトル (CERPIES) を得ることができる。分子表面は衝突エネルギーに応じて変化するために、He 1s軌道と標的MOとの重なり程度は変化し、特定のイオン化状態を生成する部分イオン化断面積は衝突エネルギーに依存する。したがって、CEDPICSにはMOの広がる領域におけるHe*(2³S)原子との相互作用ポテンシャルの情報が反映される。複数のイオン化状態に対してCEDPICSを測定することで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可能となる。一方、ペニングイオン化で生成した電子の運動エネルギーは、反応の入口 (He*+M) および出口 (He+M⁺) のエネルギー差で定まるため、CERPIESのバンドのピーク位置や幅には反応の入口のみならず出口ポテンシャルの情報が含まれる。

Chapter3 Experiment

既存の装置を用いて、二次元ペニングイオン化電子スペクトル (2D-PIES) および紫外光電子スペクトルの測定を行った。He I共鳴線は、純Heガスを放電することによって生成した。Heの準安定励起原子ビームをノズル放電により生成した後、チョッパーでパルス化し、衝突室で気体試料と衝突させた。放出された電子はHe*(2³S)ビーム軸と垂直方向に設置された静電半球型電子エネルギー分析器によって分析した。電子エネルギー分析に加え、チョッパーからのHe*の飛行時間 (TOF) の関数として電子を検出することで二次元スペクトルを得た。サンプルの二次元スペクトルは、He*(2³S)のTOF分布で規格化することにより、衝突エネルギーの関数に変換した。特定のイオン化状態に対応する電子エネルギー範囲で二次元スペクトルを積分することで、CEDPICSを得た。また、特定の衝突エネルギー範囲で二次元スペクトルを積分することで、CERPIESを得た。

Chapter4 Theoretical background and calculations

ペニングイオン化の理論に基づくと、反応の入口と出口の相互作用ポテンシャルおよびイオン化幅を用いた動力学計算を行うことで、様々な観測量を理論的に得ることができる。本研究では、逆に実験データと古典トラジェクトリ計算に基づいて、反応の入口ポテンシャル面およびイオン化幅に関わるMOの形状を決定することを試みた。反応の入口ポテンシャル面の最適化は、He*(2³S)をLiで代用して計算されるLiモデルポテンシャルを補正する方法を開発した。Liモデルポテンシャルは実験結果を定性的に解釈するには有用であるが、動力学計算に用いるほどの定量性がないことが知られている。本研究ではLiモデルポテンシャルの補正項を指数関数で表す指数関数補正 (EC) 法および相互作用に関与するMOの重なり積分で表す重なり積分展開 (OE) 法を新たに開発し、種々の分子に適用した。また、イオン化幅はHe 1s軌道とイオン化する標的MOの重なり積分の二乗に比例するとして近似した。イオン化幅の評価に含まれる標的MOを基底関数の線形結合で展開し、その展開係数およびスレーター型基底関数の指数の値をパラメータとして最適化を行った。

Chapter5 Potential energy surface of N₂, CO with He*(2³S)

N₂およびCOのCEDPICSの実験結果を基に、He*(2³S)原子との相互作用ポテンシャル面の最適化を行い、以前に用いられた単純スケール(SS)法と本研究で開発したECおよびOE法との比較を行った。EC法の適用によりHe 2s軌道から分子の空軌道への(部分的な)電荷移動相互作用を補正する必要性が示された。また、SS法では補正が困難であったCOとHe*(2³S)との相互作用ポテンシャルも異方的な補正を行うことで最適化に成功した。さらに、OE法を適用することによって、ポテンシャル補正の効果を軌道間相互作用に基づいて解釈することができた。その結果、空軌道との相互作用に加え、分子とHe*(2³S)原子との交換斥力を減少させる2s-2p混成の重要性が明らかとなった。

Chapter6 Potential energy surface of benzene with He*(2³S)

化学において基本的な分子であるベンゼンと原子との相互作用ポテンシャル面の研究は、衝突実験、マトリックス単離分光、および理論計算などによって広く行われている。そこで、本研究では、OE法をベンゼンとHe*(2³S)原子の相互作用ポテンシャル面へ適用した。その結果、ベンゼンはπ電子の広がる領域においてHe*(2³S)と引力的相互作用を示し、分子面内方向においては非常に弱い引力を示すポテンシャル曲面が得られた。また、He*(2³S)との安定化エネルギーの大きさは基底状態のHeに比べはるかに大きく、Liとの安定化エネルギーと同程度であることが分かった。Liモデルポテンシャルの補正はとくに、ベンゼンの非占有軌道π*との軌道間相互作用の寄与が大きく、引力的相互作用を示す領域が水素原子を含むほどに拡大することが分かった。

Chapter7 Trajectory calculations of 2D-PIES for N₂, CO, and CH₃CN

ペニングイオン化においては様々なイオンの電子状態が生成するために出口ポテンシャルの非経験的計算には励起状態の取り扱いが必要となる。本研究では、イオンの励起状態を直接取り扱う代わりに、分子と基底状態のHe原子を含む系のイオン化ポテンシャル(IP)を利用して複数の出口チャンネルに対応した相互作用ポテンシャル面を求め、2D-PIESのトラジェクトリ計算を行って、手法の妥当性および出口ポテンシャルの電子スペクトルへの影響を考察した。その結果、反応の出口においては入口に比べ相互作用の及ぶ距離が分子により近い領域となることがわかった。したがって、入口においてHe*(2³S)との引力相互作用が極めて弱い分子においては、出口ポテンシャルの2D-PIESへの影響はほとんど無視できることが分かった。しかし、アセトニトリルなど入口において強い引力相互作用を示す分子では、出口ポテンシャルの影響が2D-PIESに有意に現れることを明らかにした。

Chapter8 Simultaneous determination of shape of MO and molecular surface of N₂ and CO with He*(2³S)

分子のイオン化に関わるMOは、通常用いられるHartree-Fock軌道やKohn-Sham軌道でよく近似できる場合が多いが、厳密な波動関数を用いると電子の抜ける軌道としてDyson軌道を定義することができる。本研究ではCEDPICSと古典トラジェクトリ計算に基づき、N₂およびCOのイオン化するMOの形状を実験的に求めた。得られた実験的MOの空間的な特徴(電子密度の対数および対数微分値の距離依存性)を種々の理論MO(Hartree-Fock, Kohn-Sham, およびDyson軌道)の特徴と比較した結果、イオン化に関わる軌道がDyson軌道であるべき実証を得ることができた。

Chapter9 Concluding remarks

以上のように、本研究では反応の入口、出口ポテンシャル曲面およびイオン化幅の評価に対して簡便なモデルを導入して2D-PIESの古典トラジェクトリ計算を成功させたと同時に、入口ポテンシャル面、さ

らにはイオン化幅に関与する標的分子のMOの形状を実験結果に基づいて最適化する方法を開発した。その結果、Liモデルポテンシャルを補正するには、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子と分子との軌道間相互作用を補う必要があることが示された。また、これまで理論MOとの直接的な比較が困難であった実験的MOをペニングイオン化反応から求めることで、イオン化に関与する軌道をDyson軌道に関係づけることに成功した。これらの結果は、逆に、ペニングイオン化反応が相互作用ポテンシャル面および分子軌道の空間的異方性に極めて敏感であることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子間相互作用の異方性および分子軌道の立体形状に関する理解を得ることを目的として、衝突イオン化過程であるペニングイオン化反応に着目し、実験および理論の両面からの研究を行ったものであり、以下に示すように、高い学術的価値を有する独創的な研究成果を含んでいる。

第一章では、本論文の研究背景と研究目的について記述している。第二章ではペニングイオン化の特色および二次元ペニングイオン化電子分光から得られる情報について概観し、第三章において用いた実験手法について説明している。第四章では、実験結果のシミュレーションに必要な理論背景について概説すると同時に理論計算における問題点を指摘し、簡便なモデルの導入および独創的な発想に基づき、従来は困難であった分子の電子スペクトルの理論合成法を示している。さらに、実験データを利用して相互作用ポテンシャル面および分子軌道の立体形状を決定する、簡便かつ汎用性の高い手法を複数提案している。第五章において、窒素および一酸化炭素に関して、準安定励起ヘリウム原子との相互作用ポテンシャル曲面の最適化を行い、軌道間相互作用に基づく解釈により最適化の物理的意味を明らかにしている。この成果によって、ペニングイオン化反応の理論解析法が進展させられ、様々な分子について相互作用ポテンシャル面の詳細が解明できる可能性が示された。本論文の理論解析法をベンゼン分子に適用した成果が第六章に示されている。第七章では、反応の入口および出口両者の相互作用ポテンシャル面の異方性および反応確率の立体特異性を考慮したシミュレーションを行い、窒素、一酸化炭素およびアセトニトリル分子の二次元ペニングイオン化電子スペクトルの理論合成を初めて成功させている。第八章では、ペニングイオン化反応を利用した分子軌道形状の決定を試み、空間分布に関する特徴を理論計算によって得られる様々な分子軌道と直接比較して、イオン化に関わる分子軌道を実験的に明らかにした。

以上のように、本論文は分子間相互作用の異方性および分子軌道の立体形状の理解に重要な貢献をしたものとして評価される。また、論文提出者は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、山崎優一提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。