OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Band Shape of UV Photoelectron Spectrum of Alkylamine
Author(s)	Takahashi, Masao
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2743
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【6】

氏名・(本籍)	髙橋昌男 (たかはしまさお)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第7373号
学位授与の日付	昭和61年6月21日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	アルキルアミンの紫外光電子スペクトルのバンド形状に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良 (副査) 教授 桑田 敬治　教授 京極 好正

論文内容の要旨

気体分子の紫外光電子スペクトル（ＵＰＳ）からは，その分子のイオン化電位が得られ，数多くの化合物のＵＰＳ測定が行われている。一方ＵＰＳから得られる情報として，バンド形状が考えられる。然るにこのバンド形状に関しては，イオン化に伴う分子構造の変化が大きい場合に幅広くなると考えられているが，定量的な議論は未だ行われていない。第1バンドに関して見ると，これはHOMO電子のイオン化に伴う分子構造の変化を反映しており，このバンド形状には，化学反応に関する情報が含まれていると期待できる。そこで，ＵＰＳのバント形状について考察を行う為に，アルキルアミンについて，ＵＰＳの精密測定を行った。そしてバンド形状を示す定量的数値としてバンドの半値幅をバンド幅としてこれを求めた。次にバンド形状に関して，ポテンシャルエネルギー曲線を用いた分子論的取り扱いを行う為に，ab initio MO計算を行った。アンモニア，メチル置換アミン，エチル置換アミンについて行い，これらの中性分子，カチオン分子について夫々，構造最適化計算を行った。次に中性分子とカチオン分子とで，最も構造パラメーターの変化の著しい，変角振動について，これを反応座標にとり，ポテンシャルエネルギー曲線を得た。これより振動数を求め，振動波動関数を得て，更にBoltzmann分布を仮定し，簡単なFranck-Condon近似計算を行った。この結果，ＵＰＳのイオン化バンドに相当する曲線を得た。この理論イオン化バンドと，実測のバンド形状を比較し，バンド幅について次の知見を定量的に得た。すなわちバンド幅は1)中性分子とカチオン分子の平衡構造の差，2)中性分子の振動波動関数，3)カチオンのポテンシャルエネルギー曲線の傾きによって決まるものである。一連の実験と計算により従来から不確実であったアンモニアの断熱イオン化電位を確定した。又のみならず，一級アミン，二級アミン，三級アミン夫々について，断熱イオン化電位を確定した。又，これらの分子論的基盤の下にＵ

ＰＳのバンド幅と電極酸化反応の速度論パラメーターの間に相関を見出した。このパラメーターに関する分子論的研究は単純な系か，理論的なものに限られていたが，本研究では，ポテンシャルエネルギー曲線を用いて深く考慮した。これより，溶媒効果の影響の程度までも提案を行った。以上，ＵＰＳのバンド形状の解釈を行い，更に，溶液内電極反応の速度論的考察をも行った。

論文の審査結果の要旨

遊離分子の紫外光電子スペクトル（ＵＰＳと略す）によって，分子の各軌道からの電子の放出にもとづいたイオン化電位をそれぞれ決定することが出来，また，イオン分子の振動励起エネルギーも正確に求めることが出来る。しかし，電子の放出によって生成したイオン分子は，種々の励起状態となるため，ＵＰＳは帯スペクトルを与えるが，この帯スペクトル幅は化合物によって異なる。しかし，この幅に含まれている化学的意味については詳細な研究はない。高橋昌男君は，特に分子の最高占有軌道からの光電子によって得られるＵＰＳの第一帯スペクトルは，状態分析の立場から重要な情報源となり得ると考え，精密なＵＰＳ測定法を確立し，一連のアルキルアミンについて研究を行って来た。そしてab initio分子軌道計算と合わせてスペクトル幅の解析を試みた。

その結果，まず，アルキルアミン分子のＵＰＳの第一帯スペクトルの形状に対する中性分子とカチオン分子のポテンシャルエネルギー曲線の寄与を定量的に評価することに成功した。そして，帯スペクトルの形状の包絡線から，分子のイオン化に伴って起こる構造変化を支配する因子を見出す方法を明らかにし，これを反応座標にとったポテンシャルエネルギー曲線からスペクトルを再現することに成功した。この結果を用いてスペクトル幅の大きさから一電子酸化反応の活性化エネルギーを評価する方法を確立した。そしてＵＰＳによって中性分子の基底状態からイオンの基底状態に変化する断熱イオン化エネルギーを正しく決定する方法を明らかにした。さらに高橋君はアルキルアミンのＵＰＳによって得られたスペクトル幅が，同一化学種の溶液内電極酸化反応の場合に印加する過電圧の電極に寄与する割合を示す因子（電気化学的対称因子）と密接な相関があることを明らかにした。これは電子移動の活性錯合体の構造をＵＰＳの帯スペクトル幅から示唆したものとして注目されている。

以上述べたように高橋昌男君の研究は分子の紫外光電子スペクトルに含まれる諸性質を明らかにし，新しい状態分析の道を開いたものとして理学博士の理学位論文として十分価値あるものと認める。