

## ペプチド模倣分子集合系における余剰電子束縛:N-メチルアセトアミドクラスター負イオンの光電子分光

(東北大・院理)

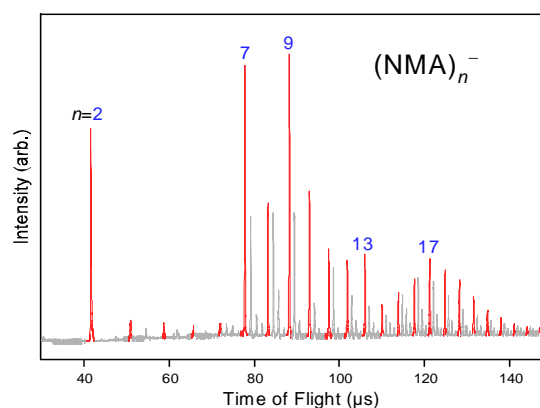
○前山俊彦, 藤井朱鳥, 三上直彦

【序】タンパク質中の長距離電子移動における電子・媒質間の相互作用モデルとして、我々はアミドクラスター負イオンの有効性を仮定して研究を行ってきた[1,2]. 最も簡単なアミド分子であるホルムアミドのクラスター負イオン( $\text{FA}_n^-$ )の光電子スペクトルにおいては、 $n \geq 7$  で 1.0 eV付近にピーク(VDE)を持つバンドと2.0 eV付近から立ち上がるバンドの2つが観測された。これらは、それぞれ「溶媒和電子」型および原子価型の負イオン状態と帰属されており、両者の共存が $n=21$  まで観測された。 $\text{FA}_n^-$ の場合は $\text{NH}_2$ 基の存在により1ないし2次元の水素結合ネットワークを形成すると考えられる。一方、ポリペプチドの構成要素により類似したN-モノアルキルアミド系では、質量スペクトル中のクラスターサイズ分布に見られる魔法数や周期的うねり構造から、全く異なる集合形態をとることが予測され、それによる余剰電子束縛機構への影響には強い関心を持たれる。現状は予備データの段階であるが、今回測定したN-メチルアセトアミドクラスター負イオン( $\text{NMA}_n^-$ )の光電子スペクトルにはホルムアミド系との顕著な相違が現れたので、報告する。

【実験】超音速ジェット中の中性クラスターに低速電子を付着し、クラスター負イオンを生成させた[2]. 既存の質量分析装置に新設した磁気ボトル型光電子分光器を連結して光電子スペクトルを測定した。励起光には、Nd:YAGレーザーの第2および第3高調波(532 nm, 355 nm)を用いた。今回の測定では、光電子脱離に先立つイオン減速を行っていないため、低質量イオン種のスペクトルにはドップラー広がりが見られる。

【結果と考察】Desfrancoisらは中性N-メチルホルムアミドクラスターへのRydberg電子移動実験を行い、単量体および2量体イオンの生成を報告している[3]. 彼らは、生成効率のRydberg電子主量子数依存性から、単量体を10 meV程度の電子束縛エネルギーを持つ双極子束縛型、2量体を原子価(ラジカル)型負イオンと結論している。しかし、我々はホルムアミド系について、長距離力による

電子束縛でも、束縛エネルギーが100 meV以上になると共鳴的電子移動の断面積が小さくなり、原子価型と同様の主量子数依存性を示す傾向があることを指摘している[1]. N-モノアルキルアミド系における超音速ジェット中の低速電子付着では、単量体の生成は認められないが、共通して2量体が魔法数として現れ、 $n=6$  または7から周期的な魔法数やうねり構造が現れる[2]. 図1に示す $\text{NMA}_n^-$ の質量スペクトル中には $n=2, 7, 9, 13, 17$ が顕著な魔法数として現れている。図2には今回測定した $\text{NMA}_n^-$  ( $n=2, 3, 7, 9, 10, 17$ ) および $\text{NMA}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})^-$ の光電子スペクトルを示す。まず、最上段の $n=2$ のスペクトルに注目すると、

図1.  $\text{NMA}_n^-$ の質量スペクトル

ドップラー広がりにより正確な見積りは困難だが、電子束縛エネルギーはおよそ 0.2~0.3 eVである。バンドの広がり、これまで報告されている一般的な原子価型負イオンの構造変化によるFranck-Condon領域の増大よりも狭いため、長距離力による電子束縛状態と考えると差し支えないであろう。しかし、鎖状構造を仮定して単純な双極子束縛として予想される電子束縛エネルギーは高々0.1 eVであるため、この状態は静電相互作用のみならず誘起的な相互作用によって形成されていると考えられる。更にもう1分子が付加した $\text{NMA}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})^-$  および $n=3$ のスペクトルを測定すると、わずかに束縛エネルギーの増加が認められた。 $n=3\sim 6$ ではイオンの生成効率自体がきわめて小さいので、先駆体である中性クラスターがおそらく環状構造などの双極子モーメントの総和を小さくする配置をとり、電子捕獲がしにくくなっていると予想される。 $n=7$ で再度イオン強度は増大するが、ここでの電子束縛エネルギーは $n=3$ よりも小さく、これ以降のサイズでは徐々に束縛エネルギーが増加した。また、ホルムアミド系では同程度のサイズで、「溶媒和電子」状態のVDEが0.8~1.2 eVであり、原子価状態も同時に観測されたが、今回の系では「溶媒和電子」に相当する長距離束縛状態の安定化はさほど大きくなく、原子価状態と見られる幅広い高エネルギー側のバンドが現れるのも $n=10$ 以降(\*は励起光によらない準安定イオンによる電子放出)であって、むしろアセトニトリル系[4]のスペクトルの性質を髣髴させている。これらの挙動とクラスターサイズ分布の周期性に相関があるのか、またそれがどのような集合形態および相互作用に基づくのかを今後の課題として、より高精度のスペクトル測定を推進する予定である。

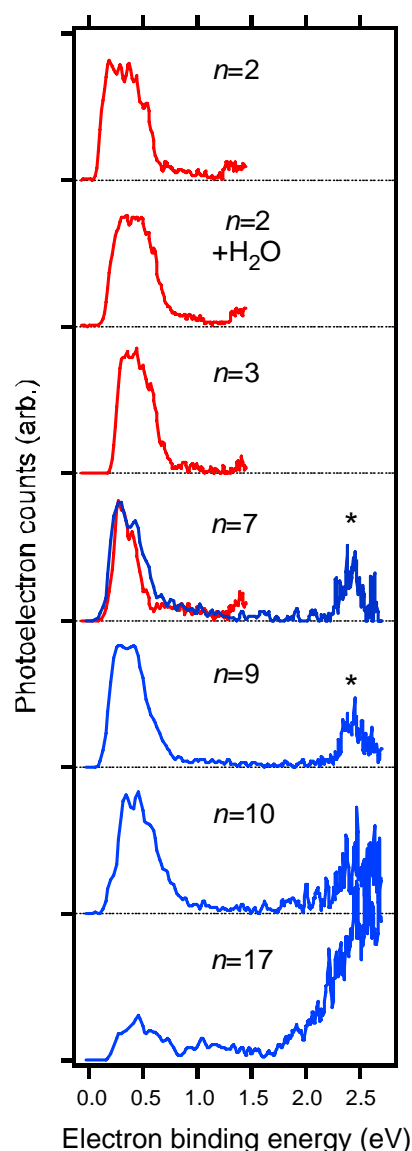


図1.  $\text{NMA}_n^-$ の光電子スペクトル  
赤:532nm 励起, 青:355nm 励起

#### 【参考文献】

- [1] T. Maeyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, I. Yagi, and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006)
- [2] T. Maeyama, N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2725 (2004)
- [3] C. Desfr an ois, V. P eriquet, S. Carles, J. P. Schermann, L. Adamowicz, *Chem. Phys.* **239**, 475 (1998)
- [4] M. Mitsui, N. Ando, S. Kokubo, A. Nakajima, K. Kaya, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 153002 (2003)