

アミノ酸の速度分解ペニングイオン化電子分光： グリシンの回転異性体の電子構造

(東北大院・理¹, 豊田理研²) ○山北 佳宏¹, 大野 公一^{1,2}

【序】最も単純なアミノ酸のグリシンに、速度選別された準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ を用いたペニング電子分光をはじめて適用した[1]. 観測されたペニング電子スペクトル(PIES)と He I 光電子スペクトル(UPS)は、種々の回転異性体が熱分布で混ざっていると仮定したときの理論合成スペクトルでよく再現された. グリシンには内部回転に主に 3 つの自由度があり、近接したエネルギー範囲に回転異性体が存在する(Fig. 1). これらの回転異性体のペニングイオン化のダイナミクスを、実測 PIES の部分イオン化断面積、UPS からのピークシフト、衝突エネルギー依存性から調べた. その結果、 He^* との相互作用は、アミノ基とカルボニル基の非結合性軌道で引力的であることが分かった. これはイオン化断面積の速度依存性やピークシフトの傾向と一致する. この事実はアミノ酸に普遍的と考えられ、立体構造の解析に役立つと考えられる.

【実験】グリシンは、加熱ノズルから射出した分子流として $\text{He}(2^3\text{S})$ のビームと交差させ、放出電子の運動エネルギー分布を半球型電子エネルギー分析器で測定した. $\text{He}(2^3\text{S})$ の速度を分解した測定には、擬似ランダムチョッパーを用いた時間相関法を使用した.

【計算】測定されたペニング電子スペクトル(PIES)の帰属には、Outer valence Green's function法(OVGF/cc-pVDZまたはcc-pVTZ)を用い、部分ペニングイオン化断面積は電子の斥力表面外の電子密度の量を用いるEEDモデル[2]で計算した. ダイナミクスを解析するための相互作用ポテンシャルは、 $\text{He}(2^3\text{S})$ との類似性が知られている Li 原子で置き換え MP2/6-31G(d,p) レベルで counterpoise 法を適用することによって 3次元空間上の格子点で計算した. これらの計算には、主として計算科学研究センターの Gaussian 03 を利用した.

【結果と考察】Fig. 1 にグリシンのPIESを、計算で得られた回転異性体の構造と共に示す. 異性体I~IVは狭いエネルギー範囲にあり、いずれも分子内水素結合相互作用を有している. しかし、水素結合による引力的な相互作用は分子内

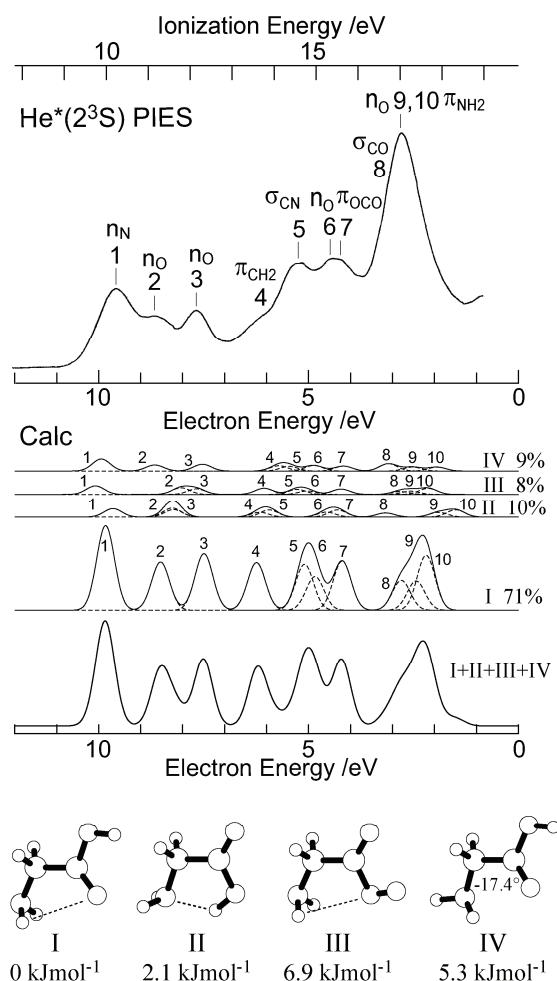


Fig. 1. Penning ionization electron spectrum of glycine (260 °C) with $\text{He}^*(2^3\text{S})$ in comparison with theoretical spectra of glycine conformers I-IV. The bands have been convoluted by Gaussian bandwidths (FWHM = 0.5 eV).

回転で重なる単結合の斥力的相互作用とバランスしているため、極めて浅い分子内回転ポテンシャルとして計算された。

PIESの計算は、OVGF法で算出されたイオン化エネルギーの位置に、EED値に比例したイオン化断面積を仮定することによって行った。260 °Cにおける回転異性体の存在割合の重みをつけて足し合わせたスペクトルI+II+III+IVは、実測スペクトルを定性的に再現する。すなわち、PIESは支配的に寄与する異性体Iで説明され、他の異性体からの寄与は僅かである。バンド1(n_N)が強い傾向はよく再現されているが、バンド4(π_{CH_2})は弱く実測されておりよく再現されていない。これはイオン化断面積にEED以外の要因が関与していることを示唆している。実測されたUPSは既報のUPS [3]や(e,2e)実験[4]と同様の傾向を示したが、OVGF計算の結果はこれまでの研究[5]に比べて広範であり再帰属を行った。

Fig. 2(a)には、実測されたペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)を示す。いずれのイオン化断面積も衝突エネルギーに対して負の依存性を示すことが分かった。一次回帰により傾きを算出すると全て-0.24 以下になり、原子のペニングイオン化反応の理論モデルから引力的な相互作用が存在すると考えられる。そこで上述の Li 原子による相互作用エネルギー計算を行った。

Fig. 2(b)には、得られた相互作用の強さをグリシン骨格のなす平面内での等高線として示した。最も引力的な相互作用は、アミノ基の N 原子から張り出した非結合電子対の周りで得られ、この近似では 400 meV と見積もられた。カルボニル基の O 原子まわりでも引力的であることが分かった。他の異性体についても同様の結果が得られていることから、この傾向はアミノ基とカルボニル基に由来する特徴的な相互作用であると結論された。

実測された CEDPICS の隣には、異性体 I の分子軌道でファンデルワールス面から張り出している電子密度の等高線が描かれている。これらは EED を与え PIES に寄与すると考えられるが、Fig. 2(b)で引力的な高い部分に張り出した軌道からのイオン化であるバンド 1,3 は強い負の依存性を示し、斥力的な CH_2 部分に張り出しを持つ分子軌道は、バンド 4 のような比較的平坦な依存性に関係していると言える。

[1] Y. Yamakita and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, in press. [2] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4555 (1983). [3] P. H. Cannington and N. S. Ham, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **15**, 79 (1979). [4] Y. Zheng, J. J. Neville, and C. E. Brion, *Science* **270**, 786 (1992). [5] B. Herrera, O. Dolgounitcheva, V. G. Zakrzewski, A. Toro-Labbé, J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **108**, 11703 (2004).

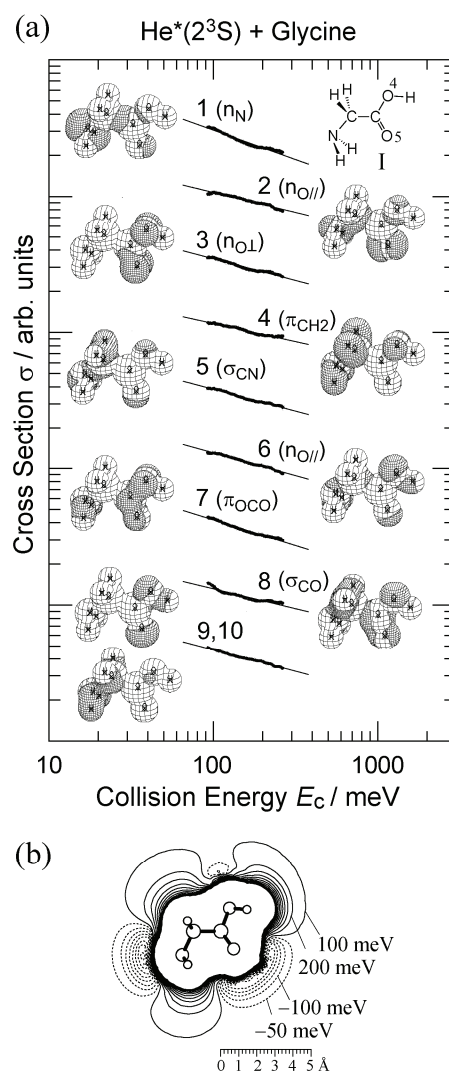


Fig. 2. Collision energy dependence of partial ionization cross-sections for glycine with $He^*(2^3S)$, and corresponding molecular orbitals of glycine conformers I (71 %). Bold lines depict surfaces at which $|\phi|^2 = 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$ and thin lines represent van der Waals surfaces.