

3P017

アセトアミドクラスター負イオンにおける余剰電子局在化：

サイズ依存性に現れる規則／不規則的挙動

(東北大院・理) ○吉田 啓二, 藤井 朱鳥, 前山 俊彦

【序】タンパク質における長距離電子移動に関して、ポリペプチド媒質中に局在化した電子が非断熱相互作用により伝播する機構の重要性が提唱されている。アミド分子の水素結合クラスターはポリペプチドのモデル系として広く研究されているが、それに余剰電子を付加して生成したクラスター負イオンの電子状態はポリペプチド中の電子の挙動を探る有用な手がかりになると考えられる。これまでに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 (FA_n^-) の光電子スペクトルが測定されており、余剰電子が空間的に大きく広がって分布する溶媒和電子型と原子価軌道を占有する原子価負イオン型の二つの負イオン状態の共存が観測されている[1]。本研究では、アセトアミドクラスター負イオン (AA_n^-) を対象にして光電子分光測定を行った。この系の質量スペクトルには、 FA_n^- 系と異なり、小サイズ領域に顕著な魔法数が見出されたため、特異な分子集合形態が予期され、それによる余剰電子束縛機構への影響について関心が持たれた。

【実験】アセトアミド・アルゴン混合ガスの超音速ジェット中における低速電子付着により、アセトアミドクラスター負イオンを生成した。飛行時間質量分析器を用いてサイズ選別し、特定のサイズのみを励起光を照射して光電子を検出した。Nd:YAG レーザーの基本波および第2, 第3高調波 (1064 nm, 532 nm, 355 nm) を励起光源とし、磁気ボトル型の飛行時間電子エネルギー分光器を用いて光電子スペクトルを測定した。

【結果と考察】図1に AA_n^- の質量スペクトルを示す (黒点でマークした以外の弱いピークは水分子が付加したクラスター)。 $n=5$ からクラスターイオンの生成が確認されたが、 $n=7\sim 13$ のサイズ領域では奇数量体が偶数量体に比べて圧倒的に高効率に出現していることがわかる。 $n=13$ 以降は $n=19$ などに若干の突出が見られるものの連続的な分布となっている。

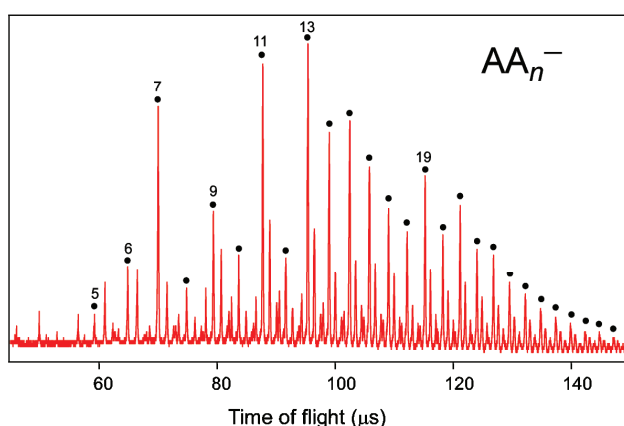


図1 AA_n^- の質量スペクトル

図2(a)に $n=5\sim 12$ の 1064 nm 励起の光電子スペクトルを示す。 $n=8$ までは徐々に高エネルギー側にシフトする主たる光電子バンドとともに、束縛エネルギー0.2 eV 程度の弱いバンドが観測された。これらはともに、アセトアミド集合系がつくる電場によって生じた多極子束縛状態と帰属できる。高エネルギー側のバンドは、アセトアミド分子の再配向によって電子の溶媒和が進行して形成された、より空間的に局在化した束縛状態に由来すると考えられる。しかし、 $n=9$ 以降では高エネルギー側のバンドが消失し、緩い束縛状態の方が残存していることがわかる。なぜこのような「クラスター相」の転換が起こるのかについては現在のところ不明であるが、結果的に、質

量スペクトル中の魔法数と電子束縛エネルギーには相関がないことは明らかである。おそらく、クラスターイオンのサイズ分布には、中性クラスターの電子捕捉における初期条件（中性クラスターのサイズ分布、および電子との遠距離相互作用ポテンシャル等）への依存性が顕著に反映されており、一方、電子束縛エネルギーには電子捕捉後の構造緩和の過程が大きな影響を与えていると推測される。

図 2(b)に $n=11\sim 16$ の 355 nm 励起の光電子スペクトルを示す。 $n=12$ 以上のサイズには 2.5~2.7 eV 付近にピークを持つ幅広いバンドが出現する（非常に弱く $n=11$ にも観測されるが、準安定状態と考えられる）。このバンドは原子価負イオン状態に帰属され、実際に測定を行った $n=22$ まで、徐々に高エネルギーシフトすることが確認された。他方、多極子束縛状態のピーク位置は、 $n=22$ までには殆ど変化しなかった。これは、余剰電子の捕捉にクラスター表面上の少数分子によって生じた電場しか影響を与えていないことを示唆しており、サイズ増大とともに大きな安定化が見られた FA_n^- 系の溶媒和電子状態とは対照的な挙動である。

原子価負イオン状態の出現サイズである $n=12$ は、質量スペクトルにおいて連続的なクラスターサイズ分布への転換が見られた $n=13$ と隣接している。このサイズ周辺の光電子バンドピークのシフトと強度変化に注目すると、特異な挙動が現れていることに気づく。 $n=12\rightarrow 13$ の間で原子価負イオン状態のバンドが低エネルギーシフトしているが、これは通常の溶媒和原子価負イオンの光電子スペクトルでは殆ど起きない現象である。 $n=12$ のイオン強度が弱く、かつ質量分離が不十分だったため、不純物（主に水分子）を含んだクラスターイオンを同時に励起したスペクトルとなっている可能性もある。それ故、今後更に厳密な実験条件で測定をして異常性の有無を確認する必要がある。また、多極子束縛状態と原子価負イオン状態のバンド強度比には明白なサイズ特異性が見出された。 $n=13, 14$ では、 $n=15$ よりも相対的に原子価負イオン状態のバンド強度が大きくなっている。この現象は、 FA_n^- 系において $n=9$ で特異的に原子価負イオンバンドの強度が増大したと類似しており、アミド分子の原子価負イオン状態の生成過程には、何らかの共鳴効果を持つ相互作用が関与していると予想される。講演では、量子化学計算の結果に基づいて電子局在化機構のモデルを提案する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Maeyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, I. Yagi, and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006)

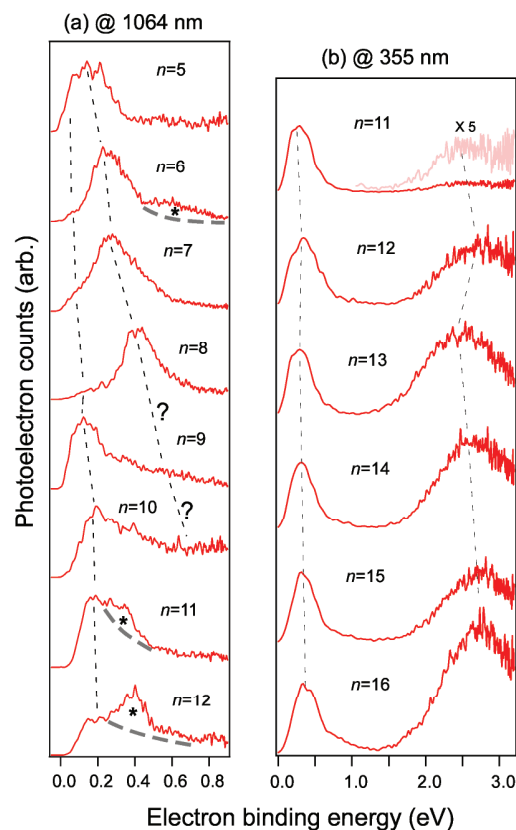


図 2 AA_n^- の光電子スペクトル