

1 級アミドクラスター負イオンの光電子分光 (1)

多極子束縛状態間の転換機構

(東北大院・理) 吉田 啓二, 藤井 朱鳥, ○前山 俊彦

アミド分子の水素結合クラスター負イオンは、ポリペプチド中に生じた余剰電子の振る舞いを探る上で有用なモデル系に成り得ると考えられる。我々の研究グループは、既に3種の1級アミド ($RCONH_2$; $R=H, CH_3, C_2H_5$) のクラスター負イオンに対して光電子分光測定を行っているが、いずれのアミド系の場合も原子価軌道を余剰電子が占有する通常の負イオン状態とともに、電子を長距離引力で束縛した負イオン状態 (多極子束縛状態) と帰属される光電子バンドが観測された。図1にアセトアミド系 ($R=CH_3$; AA_n^- ; $n=5\sim 11$) の1064 nm励起の光電子スペクトルを示す。 $n=6\sim 8$ のサイズでは、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、ともに多極子束縛状態の異性体由来するが、高エネルギー側のバンドの方が、より空間的に局在化した緊密な電子束縛状態と帰属できる。一方、 $n=9$ 以降では高エネルギー側のバンドが消失し、低エネルギー側のバンドの方が残存していることがわかる。本研究では、電子局在化が進んだ状態の生成が大きなサイズにおいて抑制され、緩い電子束縛状態が支配的異性体に転じる機構を密度汎関数 (DFT) 法を用いた理論計算の結果より考察する。

以前報告したホルムアミド系 (FA_n^-) [1]の $n=7\sim 12$ 程度のサイズでは、多極子束縛状態 (あるいは溶媒和電子状態) の垂直電子脱離エネルギー (VDE) は0.8~1.2 eVの範囲であり、サイズ増大とともに単調に増加した。 AA_n^- 系のVDEは大きいものでもその半分にも満たないため、「電子の溶媒和」が進行していない、即ち、中性クラスターの水素結合ネットワークの配列を大きく組み替えることなしに電子が束縛されていると考えられる。したがって、負イオン状態には多くの構造異性体の可能性があるものの、中性クラスターにおいてエネルギーの低い構造から派生する異性体のみを検討対象としても差し支えないであろう。少なくとも十数量体程度までの中性クラスターでは、アミド2分子が逆平行に配置した2量体を構成単位にして、それが梯子状に連なった構造が、水素結合の数と角度を有利にする安定構造である。 $n=6$ を例にとると、図2のように、3つの2量体ユニット (Ladderと呼ぶ) が連なった構造 (3L) と、2Lの両端をアミド1分子 (Capと呼ぶ) ずつで留めた構造 (2C2L) の2つの構造異性体が考えられる。これと同

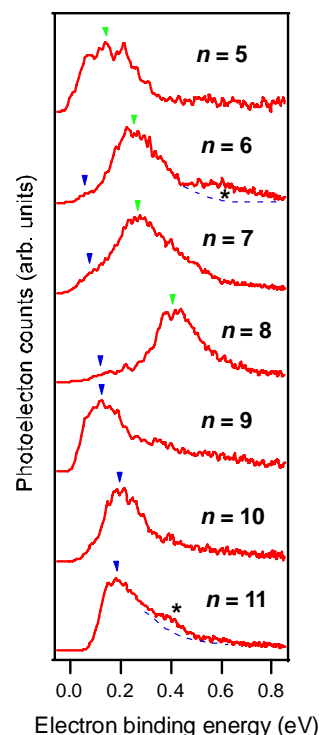
図1 AA_n^- の光電子スペクトル

図2のように、3つの2量体ユニット (Ladderと呼ぶ) が連なった構造 (3L) と、2Lの両端をアミド1分子 (Capと呼ぶ) ずつで留めた構造 (2C2L) の2つの構造異性体が考えられる。これと同

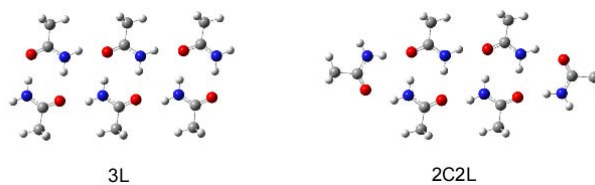


図2 中性アセトアミド6量体の安定構造

様に、偶数量体の2つの構造異性体は $[n/2]L$ および $2C[(n/2)-1]L$ と表記でき、奇数量体の構造は $1C[(n-1)/2]L$ と表記できる。B3LYP/6-311++G(d,p)レベルのDFT計算によれば、偶数量体においてLadderのみの構造の方が0.1 eVほど安定であった。

中性クラスターのネットワーク構造を歪ませた初期構造から出発して多極子束縛負イオンの構造最適化をB3LYP/6-311++G(d,p)レベルで行うと、Ladderのみの構造からは平面の梯子構造しか生じなかった。この構造 (Straight型) では、余剰電子は梯子両端の2つの自由NH基周辺に分割して分布する。一方、Capを持つ場合は梯子が折り畳まれ、両端の自由NH基で一体化した余剰電子の電子雲を保持する安定構造 (Folded型) が現れた。VDEの計算値は定量的には実験値と一致しなかったが、サイズによる変化の傾向が、Straight型は低エネルギーバンドを、Folded型は高エネルギーバンドを再現したので、これらを各光電子バンドに帰属する。それでは、なぜ大きなサイズで梯子の折り畳みが抑制されるのであろうか？負イオン生成初期過程の機構について、以下に示す仮説を立てた。

図3は横軸に梯子構造の折り畳みの度合いをとった中性および負イオン状態のアミドクラスターのポテンシャルモデル図である。Ladderのみのネットワークの場合(a)、中性状態と負イオン状態は同様にStraight型に極小点を持つ。電子捕捉直後の負イオンは振動励起されているため、小サイズで電子親和力が小さいうちは容易に自動電子脱離し観測されない。サイズとともに電子親和力が增大すると安定な負イオンが生じ得る。一方、末端にCapアミドを持つ場合(b)は、折り畳まれた構造に極小点を持つ。電子捕捉直後は中性状態と同様にStraight型構造をしているが、そこから余剰の振動エネルギーを利用してFolded型に構造変化が起こると、中性状態とのFranck-Condon 重なりが小さく、自動脱離の効率が低下するため安定な負イオンが生成する。クラスターサイズの増大に伴って、Folded型負イオンのエネルギーが相対的に不安定になる、あるいは

Straight型とFolded型間のポテンシャル障壁が高くなるとすれば、あるサイズからはCapアミドを持っていてもStraight型の異性体しか生じなくなる。この境界が $n=8$ と9の間にあるならば、それ以降VDEが大きな異性体が消失するという実験事実が矛盾なく説明される。実際にB3LYP/6-31++G(d,p)レベルで $2C[(n/2)-1]L$ 配列のクラスター負イオン ($n=4, 6, 8$) の折り畳みによるポテンシャルエネルギーの変化を計算

すると、サイズ増大とともにポテンシャル障壁が高くなる傾向が見出された。しかし、中性状態および各負イオン異性体間の相対的エネルギー値が用いる汎関数や基底関数系によって著しく変化することも確認しており、提案した機構の理論的裏付けとしては、より信頼性の高いレベルの計算を実行していくことが望まれる。

【参考文献】

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

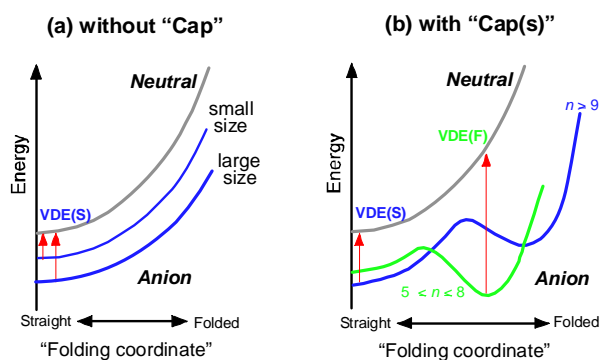


図3 アミドクラスターの折り畳みポテンシャル (仮説)