

光電子分光による 2 級アミドクラスター負イオンの余剰電子束縛機構

(東北大院理) ○島森 拓土, 藤井 朱鳥, 前山 俊彦

Excess electron binding motif in negatively charged clusters of secondary amides studied by photoelectron spectroscopy

(Tohoku Univ.) ○Takuto Shimamori, Asuka Fujii and Toshihiko Maeyama

【序】アミド分子の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と考えられる。アミド分子は大きな双極子モーメントを持っているため、主に静電相互作用に起因した長距離引力によって余剰電子がクラスター表面に緩く捕捉されうる。このような負イオン状態は一般的に「多極子束縛状態」と呼ばれており、電子束縛エネルギーがクラスター構造の変化に強く影響をうける。我々が以前行っている 2 級アミド($RCONHR'$; $R=H, CH_3, C_2H_5$; $R'=CH_3, C_2H_5$)の質量分析研究によると、質量スペクトル中のクラスターサイズ分布において、二量体が魔法数となる共通の挙動を示すとともに、側鎖(R または R')の伸長にともなって三量体の相対強度が著しく増大する傾向があることが分かっている^[1]。本研究では、 N -メチルホルムアミド($R=H, R'=CH_3$; NMF), N -メチルアセトアミド($R=CH_3, R'=CH_3$; NMA), N -メチルプロピオンアミド($R=C_2H_5, R'=CH_3$; NMP), N -エチルアセトアミド($R=CH_3, R'=C_2H_5$; NEA), および N -エチルプロピオンアミド($R=C_2H_5, R'=C_2H_5$; NEP)を対象として、二量体および三量体負イオンの光電子スペクトルの測定を行った。実験で得られたスペクトル形状や電子束縛エネルギーの値を量子化学計算の結果と比較することにより、側鎖長がクラスター構造や余剰電子の束縛機構に与える影響を検討する。

【実験・計算】超音速ジェット中の中性クラスターに低速電子付着させクラスター負イオンを生成させた後、飛行時間質量分析器を用いてサイズ選別を行った。光電子スペクトルの測定には磁気ボトル型光電子分光器を用いた。特定のクラスターサイズに励起光(Nd:YAG レーザー基本波 ; 1064nm, 1.165eV)を照射して光電子を検出し、その飛行時間を電子束縛エネルギーに変換した。また、クラスターに対して、長距離交換相互作用を補正した LC-BLYP 汎関数を用いて構造最適化を行い、垂直電子脱離エネルギー値(VDE)を求めた。

【結果と考察】得られた光電子スペクトルを図 1 に示す。なお、NMF 三量体負イオンはイオン強度が非常に弱いため測定できなかった。すべてのアミドクラスター負イオンにおいて、強度の強い鋭いバンドが二量体では 0.1 eV 付近、三量体では 0.2 eV 付近に現れていることが分かる。またこれらのバンドの幅は狭く、他の振動バンドの強度が弱いため、負イオン状

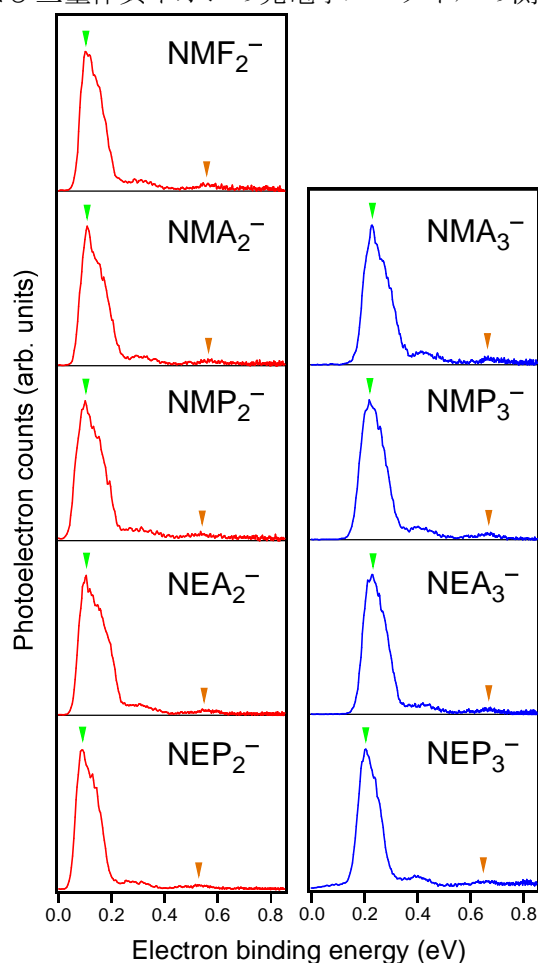


図 1. N -モノアルキル置換アミド二量体(赤)および三量体(青)負イオンの光電子スペクトル。矢印はそれぞれ VDE(緑), NH 伸縮振動バンド(橙)を表す。

態から中性状態への構造変化が小さいと考えられる。また、主ピークから 0.4 eV 高エネルギーに現れる強度の弱いバンドは自由 NH 伸縮振動を含む振動バンドと帰属できる。したがって二量体および三量体負イオンは直鎖状の構造をとり、自由 NH 周辺の電子分布が大きい多極子束縛状態と考えられる。光電子スペクトルの低エネルギー領域を拡大すると(図 2)、二量体および三量体ともに、側鎖の伸長にともない VDE 値がわずかに減少する傾向が見て取れる。これは電子がメチル基やエチル基との交換反発によってクラスターに接近することが出来ず、より遠距離で束縛されていることによると考えられる。しかしながら、VDE の変化から推測されるクラスター負イオンのエネルギー安定性の違いでは、二量体と三量体負イオンとの強度比の著しい変化を説明出来ない。

そこで、密度汎関数法による量子化学計算にもとづいて三量体の強度増大の理由について考察する。なお、VDE 値の見積もりをより正確にするために、基底関数系として 6-311++G(d,p) を用いるとともに、自由 NH の水素原子に diffuse function を追加して計算を行った。現在計算が完了している *N*-メチル置換アミドクラスターの VDE 値のみを表 1 に示す。計算値はすべて直鎖構造のものである。三量体では直鎖構造の他に環状構造を仮定して構造最適化を行ったが、いずれも VDE 値は負の値となった。実験値と比較すると NMF および NMA 二量体での一致は良いが、NMP や三量体では 20~30 meV ほど低い見積もりとなった。これについてはメチル基やエチル基の内部回転による異性体も考慮にいれながら計算を進めていく必要がある。中性状態の三量体で鎖状構造と環状構造の最安定エネルギーを比べてみたところ、NMF および NMA ではそれぞれ 128 meV, 91 meV ほど環状構造の方が安定であるのに対し、NMP では 22 meV しか差がないことが分かった。つまり低温気相中で、NMF 三量体は中性状態において大部分が環状構造となり、分子間の双極子の打ち消し合いにより電子付着しにくくなっているが、側鎖伸長にともなって鎖状構造が占める割合が大きくなり、NMP では三量体負イオンが相対的に生成しやすくなるという解釈が出来る。同様の解釈は恐らく *N*-エチル置換アミドクラスターにも適用出来ると予想しており、さらに計算を進めていく予定である。

【参考文献】

- [1] T. Maeyama, N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2725 (2004)

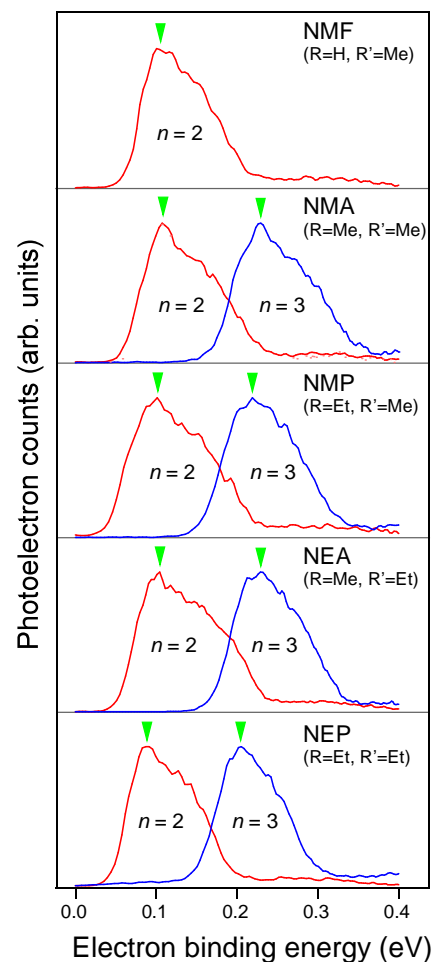


図 2. 光電子スペクトルの低エネルギー領域の拡大図

Species	VDE _{exp}	VDE _{calc}
NMF ₂ ⁻	106 ± 5	108
NMA ₂ ⁻	107 ± 5	106
NMP ₂ ⁻	101 ± 5	88
NMA ₃ ⁻	230 ± 5	194
NMP ₃ ⁻	219 ± 5	180

(単位 : meV)

表 1. *N*-メチル置換アミドクラスター負イオンの VDE 値(実験値および計算値)