

3B11

ホルムアミドクラスター負イオンにおける電子束縛機構のレーザー分光研究

(東北大・院理^a, 高教セ^b; 分子研^c) 前山俊彦^{ab}, 八木泉^a, 三上直彦^a, 根岸雄一^c, 佃達哉^c

【序】 タンパク質における長距離電子移動について、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搬される機構（いわゆるポーラロンの形成）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、我々はそれに余剰電子を付加して生じたクラスター負イオンの電子状態が、ポリペプチド中の電子の挙動を探るための試金石と成り得る考え、研究を進めている[1]。本研究では、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^-) を対象に、光電子分光および光電子脱離効率の測定を行い、電子局在化に関わる相互作用について検証した。

【実験】 光電子スペクトルは、分子研で製作された磁気ボトル型負イオン光電子分光装置を用い、Nd:YAG レーザーの 2 倍波および 3 倍波を励起光源として測定した。東北大では、OPO を用いて近赤外から可視光の領域の光電子脱離効率スペクトルの測定を行った。言い換えれば、前者の測定では、励起エネルギー固定で放出電子の運動エネルギーを分析し、後者では放出電子の総量の励起エネルギー依存性を調べている。若干の手法の違いはあるものの、両方の測定において、クラスターイオンは超音速ジェットの影響域での電子付着により生成させ、それをパルス電場で加速して飛行時間によりサイズ選別した後、光励起して電子脱離させた。

【結果と考察】 ホルムアミドクラスター負イオンについては、既に Desfrancois と Schermann のグループが Rydberg 電子移動 (RET) の実験[2]を行っており、 $n=1\sim 3$ において静電的な弱い長距離力による負イオン種 (multi-pole bound state) を検出している。また、 $n\geq 7$ で電子移動効率が Rydberg 主量子数に対して単調に増加し強く現れることから、このサイズから電子が空の原子価軌道に捕捉されてラジカルアニオン (covalent anion state) が生成するとしており、更にごく最近、DFT 計算を根拠に $n\geq 7$ で原子価状態に関する断熱電子親和力が初めて正となると結論している[3]。

我々のクラスター負イオン生成法では RET と異なり、小サイズの multi-pole bound 負イオンは検出されなかったが、 $n=7$ での急激なイオン強度の増大は同様に観測された。図 1 に 355nm 励起の光電子スペクトル ($n=6\sim 11$) を示す。 $n\geq 7$

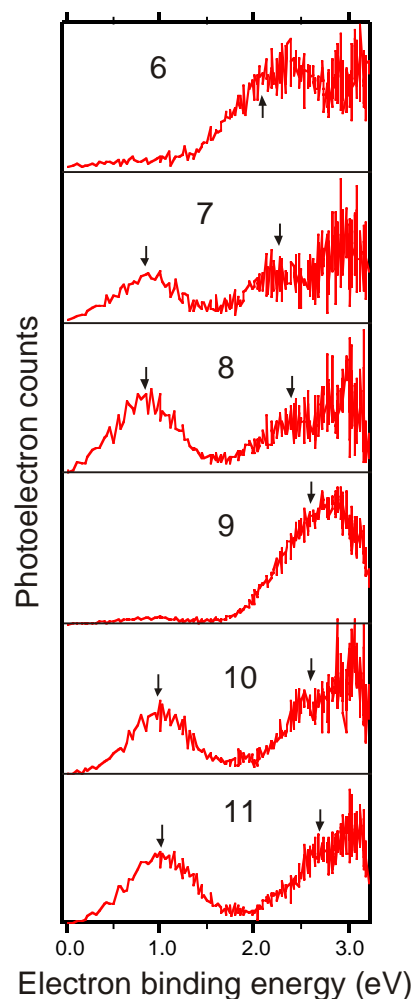


図 1 ホルムアミドクラスター負イオンの光電子スペクトル

では、1.0eV 付近にピーク（垂直電子脱離エネルギー；VDE）を持つバンドと 2.0eV 付近から立ち上がるバンドの 2 つが観測された．これらのバンドの強度比が測定条件により著しく変化するため，それぞれ余剰電子の束縛機構が異なる 2 種の異性体として帰属される．低エネルギー側のバンドが $n=7$ において急激に相対強度を増すことから，初期の電子捕捉はこちらの異性体の生成によって支配されると考えられる．

それぞれの異性体の電子状態を明らかにするために電子脱離効率スペクトルを測定した．図 2 に $n=8$ について測定した結果を示す．近赤外領域は低エネルギーの光電子バンドに重なるが，VDE 周辺で著しく脱離効率が減衰することが確認された．これは，水クラスター負イオンと同様の傾向[4]であり，即ち空間的に大きく広がった電子波動関数の特性を顕わしているため，低エネルギー側の光電子バンドは「溶媒和電子」状態と帰属できる．一方，

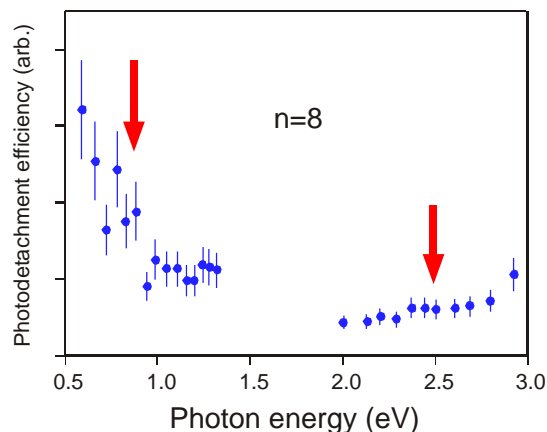


図 2 $n=8$ の光電子脱離効率スペクトル

高エネルギーバンドと重なる可視光領域では徐々に電子脱離効率は増加するが，これは狭い空間に電子が局在化した状態の挙動であり，ラジカルアニオン状態と帰属される．したがって我々の実験からは，電子付着の直後は長距離力により捕捉され，溶媒和電子状態を形成し，その後の非断熱的緩和過程によりラジカルアニオンへの局在化が起こるといったシナリオが描かれる．

光電子スペクトルは $n=21$ まで測定したが，2 種の異性体由来のバンドは，ともにサイズ増大につれて徐々に高エネルギー側にシフトし，また，シフトの度合いはラジカルアニオンのバンドの方が大きいことが確認された．しかし，特異的にラジカルアニオンの強度が増大する $n=9$ を除いて，同じ測定条件下では 2 つのバンドの強度比はクラスターサイズにはほとんど依存しなかった．これは，過去に溶媒和電子（あるいは multi-pole bound）状態とラジカルアニオン状態の共存が報告された例（ピリジン[5]，アセトニトリル[6]など）で，クラスターサイズ増大とともに圧倒的に後者が優勢になっていたのとは対照的である．ホルムアミド系における両者の共存の持続は，分子間の水素結合が他の分子間力よりも強いため，分子の再配向を伴うラジカルアニオンへの非断熱遷移に高い活性化障壁を生じることが原因だと推察される．また，長距離力による溶媒和電子状態では中性状態からの構造変化は小さいとすれば、 $n=9$ の異常性については，ラジカルアニオンの光電子バンドの幅が特異的に狭いことから，偶発的な異性体間における安定構造の類似のために活性化エネルギーが低下したと考えることができる．

- [1] T. Maeyama & N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2725 (2004). [2] C. Desfrancois et al., *Chem. Phys.* **239**, 475 (1998). [3] M. Seydou et al., *Euro. Phys. J. D*, available on the web (2005). [4] P. Ayotte et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 811 (1997). [5] S. Y. Han et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 4041 (1999). [6] M. Mitsui et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 153002 (2003).