

令和元年6月12日現在

機関番号：30110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05665

研究課題名(和文)キラルな分子の光電子角度分布における分子整列の影響の理論的解明

研究課題名(英文)Effect of molecular alignment on photoelectron angular distributions of chiral molecules

研究代表者

鈴木 喜一 (Suzuki, Yoshi-Ichi)

北海道医療大学・薬学部・講師

研究者番号：10415200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：光電子円二色性とは、分子にキラリティがあり偏光が円偏光である場合、光電子の強度が光の進行方向について前後非対称となる現象のことである。しかし、キラリティと光電子円二色性の関係について、理論的説明が十分になされてこなかった。本研究では、光電子円二色性を物理量として考えた場合に、それが時間反転に関して対称でも反対称でもないことを明かにした。これは、時間反転に関して対称である円二色性とは異なる。その結果、キラル分子だけでなく、直線分子の軌道などについても、光電子円二色性は存在することが明らかとなった。非キラル分子の光電子円二色性は、一酸化炭素分子についての数値計算でも確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

気相でのエナンチオマーの選択的検出法については、最近多くの提案がなされている。エナンチオマーの選択は、宇宙空間での化学進化を考える際にも重要な過程である。光電子円二色性の場合、光電子の反跳で、ラセミ体が自然に分離すると信じられている。今回の研究で、光電子円二色性は時間反転に関して、対象ではないことが明らかになった。この物理的起源は、運動量が時間反転に関して、反対称であることである。よって、散乱の微分断面積は時間反転に関して対称ではない。このことは、教科書では、光イオン化と放射性再結合の関係の説明で使われている。今回の研究で、それ以外の現象の説明にも時間反転対称性が重要であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Photoelectron circular dichroism is a phenomenon in which when the molecule has chirality and polarized light is circularly polarized, the intensity of photoelectrons becomes asymmetric in the forward and backward directions with respect to the light traveling direction. However, the theoretical explanation of the relationship between chirality and photoelectron circular dichroism has not been sufficiently described. In this study, when we consider photoelectron circular dichroism as a physical quantity, we clarified that it is neither symmetric nor antisymmetric with respect to time reversal. This is different from circular dichroism, which is symmetrical with respect to time reversal. As a result, it was revealed that the photoelectron circular dichroism exists not only for the chiral molecule but also for the orbit of the linear molecule. The photoelectron circular dichroism of non-chiral molecules was also confirmed by numerical calculations on carbon monoxide.

研究分野：理論化学

キーワード：光電子円二色性 時間反転 点群 光電子角度分布 多光子イオン化 分子整列 ラセミ分割

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) ホモキラリティの起源としての光イオン化

キラリティは生物学で重要な概念であるが、生体分子のキラリティの偏り(ホモキラリティ)の起源はまだ解明されていない^①。Böweringらは、光電子円二色性を初めて観測し、新しいホモキラリティの起源としての可能性を指摘している^②。キラルな分子を円偏光でイオン化すると、光電子の角度分布は、光の進行方向の前後で非対称性となる^{②③}。分布の非対称性は、偏光の左右あるいはキラル分子の反転により逆転する。これが光電子円二色性である。イオン化の際、イオンは反跳を受けて逆方向に運動量を持つので、円偏光で光イオン化すれば、鏡像体混合物を空間的に分離できる^④。また、1998年には、宇宙空間にある大規模な円偏光光源が確認されている^⑤。キラル星間分子も2016年に観測が報告された^⑥。

(2) 円偏光を利用した光電子分光の動向

光電子円二色性は、1976年にそれまでの光電子角度分布の公式を修正する形で提案された^③。しかし、当時は適当な光源が存在せず、あまり注目されなかったようである。その後、真空紫外から軟X線領域の円偏光光源(放射光)が開発されたことで、観測が可能となった。現在までに複数の分子に関して、光電子円二色性が観測されている。また、レーザー光の強度が強くなるにつれて、多光子遷移などの非線形過程も容易に観測できるようになってきている。束縛状態の吸収分光に関しては、二光子遷移と分子の対称性の関係は1970年代に研究がなされている^⑦。一方で、終状態がイオン化連続状態である、二光子イオン化過程と分子の対称性の関係の研究は、1980年代頃から現在にいたるまで研究が続いている。

(3) 光電子円二色性の理論の状況

① 円偏光による気相分子の光イオン化

Ritchieによると、気相分子を円偏光でイオン化した場合、光電子角度分布は以下の式で表現できる^⑧。

$$d\sigma/d\Omega = \sigma_0/4\pi (1 + b_1 \cos\theta - \beta(3\cos^2\theta - 1)/4)$$

θ は、光の進行方向と光電子の速度ベクトルのなす角度である。 σ_0 積分断面積、 β は非対称性パラメータとよばれている。 b_1 が光電子円二色性の度合いを示すパラメータである。

② 光電子円二色性の強度

光電子円二色性は、光吸収における円二色性と違い磁氣的相互作用を必要としない。そのため、比較的強い信号が観測されると期待されてきた。実際、現在までに10種類以上の分子に関して、光電子円二色性が観測されている。しかし、観測されている光電子円二色性の強度は、予想よりもかなり小さく、分子構造の変化に敏感であることが指摘されている^⑧。この強度の問題について、いくつかの理由が指摘されているが、完全な解明には至っていない。

③ 光電子円二色性と分子の対称性

キラル分子は、 n 回回映軸を一切持たない分子として定義されている^⑨。しかし、光電子円二色性についてのRitchieの論文では、鏡映対称性($n=0$)と反転対称性($n=1$)以外の議論はない。その後の論文でも、議論はされていない。つまり、「アキラル分子が光電子円二色性を示さない」ことの証明は、完全にはなされていなかった。

④ 光電子角度分布の一般論

光電子円二色性に限らず、一般の光電子角度分布については、多くの研究例がある^{⑩~⑬}。しかし、その多くが一般化調和関数というものを使っている^⑩。一般化調和関数は、分子の対称性ごとに決まる関数であり、球面調和関数の一次結合で表現される。そのため、この一次結合の具体的な公式が存在しない点群については、一般論を展開できない。実際、多面体群についての公式は提案されていない。よって、メタンのような小分子でも、多面体群に属しているので、光電子角度分布の一般論が展開されてこなかった。

2. 研究の目的

(1) 幾何学的考察

本研究では、光電子分光において、キラル分子でのみゼロとまらない物理量を探索する。また、そのための理論的な方法を開発することを第一の目的とした。これまでのRitchieによる説明で無視された回映対称性もすべて考慮に入れたうえで、キラル分子とアキラル分子の区別ができるようにする。

(2) 数値計算

①すべての対称性を考慮に入れて、ゼロとまらない物理量に関しては、数値計算で実際にゼロにならないことを確認する。

②キラル分子に関してゼロにならない物理量は、その大きさも重要な意味を持っている。小さい場合には、分子構造に敏感であることが期待できる。逆に、大きい場合は、分子の構造にあまりよらない。さらには、置換基の変更にもあまり依存しない場合があると考えられる。この場合、類似分子の比較実験で絶対配置を決定できる可能性がある。

3. 研究の方法

(1) 幾何学的考察

まず、以下の仮定のもとで、任意の整列状態の分子集団について光電子角度分布の式を整理する^{⑩~⑬}。

- ・分子は剛体コマであるとみなして、回転の波動関数を定義できる。
- ・イオン化の始状態と終状態の波動関数に関して、回転部分と振動電子部分の積となる。
- ・イオン化過程は、摂動論的に起こり、電気双極子近似で記述できる。
- ・イオン化光の偏光は任意とし、分子の対称性はすべての点群を考える。
- ・スピン軌道相互作用など、相対論効果は無視できる。
- ・電子状態は、分子軌道で表現できる。

(2) 数値計算

ゼロではないと予想された物理量に関して、多重散乱法^{⑭⑮}でその値を計算する。

4. 研究成果

(1) 光電子分光における有効演算子法の開発

光電子角度分布のパラメータ a を、演算子 A と注目する分子軌道 ϕ の期待値として定義した。すなわち、 $a = \langle \phi | A | \phi \rangle$ と表現する。Barron にならい、 A を有効演算子と名付けた^⑯。有効演算子の点群対称性（回転と空間反転）および、時間反転対称性を調べることで、物理量の対称性を決定できることを明らかにした。円二色性の研究などでよく知られた方法に従い、ゼロでない物理量を決定できる^⑯。

(2) 光電子円二色性(b_1)の対称性

光電子円二色性を物理量として考えた場合に、対応する演算子の空間対称性は擬スカラーであることが証明された。これは、円二色性の場合と一致する。一方で、演算子の時間反転対称性は、対称(time-even)でも反対称(time-odd)でもないことが明らかとなった。この状態を time-mixed と名付けた。円二色性は、time-even である。つまり、研究前の予想と異なり、光電子円二色性と円二色性とは、対称性に違いがある。

(3) false-chirality 状態の光電子円二色性

Barron によると、キラリティは二つに分類することができる^⑰。一つは、分子構造などに由来する true-chirality と、角運動量など運動する物体に特有の false-chirality である。円二色性を示すのは、true-chirality のみである。一方、光電子円二色性は time-odd 擬スカラー成分も含んでいるため、回転する円錐のような false-chirality 状態に関しても値をもつと予想される。このことは、一酸化炭素分子の π 軌道についての数値計算で確認した。

(4) 積分断面積 (σ_0) と非対称パラメータ (β) の対称性

積分断面積および非対称性パラメータの対称性を表 1 にまとめた。どちらも、スカラーであるので、分子のキラリティとは関係がない。しかし、縮重軌道に関して興味深い結果が得られたので、ここで紹介する。積分断面積は、time-even である。そのため、すべての縮重軌道に関して同じ値となる。一方、非対称性パラメータは time-odd 成分を含むので、複素縮重軌道に関しては、 β の値がその複素共役軌道とで反転する。点群対称性も考慮すると、時間反転対称性が理由で縮重している軌道については、 β の値が二つあり得る。これは、これまでに知られていなかった現象である。

表 1. 光電子角度分布における観測量の対称性

	時間反転	空間
$\sigma(E)$	even	スカラー
$b_1(E)$	mixed	擬スカラー
$\beta(E)$	mixed	スカラー

(5) 円偏光による光イオン化の確率と分子配向

空間に固定された分子を円偏光でイオン化した場合、左右の円偏光でのイオン化確率の違いがある。その違いにもとづいて、光イオンが配向している可能性が指摘されてきた^⑱。

この物理量を演算子で表すと time-odd 軸ベクトルであることがわかる。軸ベクトルであり、擬スカラーではないので分子のキラリティとは無関係であることは再確認できた^{⑮⑯}。しかし、time-odd であるので、すべての実軌道に関して値を持たない。そのため、円偏光でイオン化された分子が、集団として配向することはないと結論できた。

(6) 光電子反跳による配向イオンの自発分離

円偏光で生じた光イオンの集団については、配向は期待できない。しかし、光電子の反跳作用で光イオンが分離する場合、分離したそれぞれの部分集団に関しては、配向が生じることは考えられる。実際、一酸化炭素分子 π 軌道に関しては、(5) で示した物理量もゼロでないことを確認した。このことから、一酸化炭素分子などの場合、円偏光で反跳分離した光イオンが配向している可能性がある。

(7) まとめ

本研究の大きな成果は、時間反転対称性の重要性を示したことであろう。なぜなら、時間反転対称性は「便利であるが必要ではない」ことが多いと思われるからである。実際、Jahn-Teller 効果については、Jahn-Teller による最初の論文では、時間反転対称性は使われていない^⑩。(ただし、Jahn による続報^⑪や、教科書等^⑫では、時間反転対称性が利用されている。) 今回の研究で非対称性パラメータなどの time-odd 成分の効果を説明するには、時間反転対称性を使うことが必須だと思われる。

<引用文献>

- ① Evans, A. C.; Meinert, C.; Giri, C.; Goesmann, F. & Meierhenrich, U. J. Chirality, photochemistry and the detection of amino acids in interstellar ice analogues and comets *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 5447-5458
- ② Böwering, N.; Lischke, T.; Schmidtke, B.; Müller, N.; Khalil, T. & Heinzmann, U. Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86, 1187-1190
- ③ Ritchie, B. Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions *Phys. Rev. A*, 1976, 13, 1411-1415
- ④ Tia, M.; de Miranda, B. C.; Daly, S.; Gaie-Levrel, F.; Garcia, G. A.; Powis, I. & Nahon, L. Chiral Asymmetry in the Photoionization of Gas-Phase Amino-Acid Alanine at Lyman- α Radiation Wavelength *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 2698-2704
- ⑤ Bailey, J.; Chrysostomou, A.; Hough, J. H.; Gledhill, T. M.; McCall, A.; Clark, S.; Ménard, F. & Tamura, M. Circular Polarization in Star-Formation Regions: Implications for Biomolecular Homochirality *Science*, 1998, 281, 672-674
- ⑥ McGuire, B. A.; Carroll, P. B.; Loomis, R. A.; Finneran, I. A.; Jewell, P. R.; Remijan, A. J. & Blake, G. A. Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide ($\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$) *Science*, 2016, 352, 1449-1452
- ⑦ W. M. McClain, Excited State Symmetry Assignment Through Polarized Two-Photon Absorption Studies of Fluids, *J. Chem. Phys.*, Vol. 55, 2789-2796 (1971)
- ⑧ Harding, C. J. & Powis, I. Sensitivity of photoelectron circular dichroism to structure and electron dynamics in the photoionization of carvone and related chiral monocyclic terpenone enantiomers *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 234306
- ⑨ Barker, T. V. & Marsh, J. E. LXXXV. -Optical activity and enantiomorphism of molecular and crystal structure *J. Chem. Soc., Trans.*, 1913, 103, 837-847
- ⑩ Burke, Chandra, Gianturco, Electron-molecule interactions IV. Scattering by polyatomic-molecules, *J. Phys. B.*, 1972, 5, 2212
- ⑪ Suzuki, Y. & Seideman, T. Mapping rotational coherences onto time-resolved photoelectron imaging observables *J. Chem. Phys.*, 2005, 122, 234302
- ⑫ Suzuki, Y.-I. & Suzuki, T. Determination of ionization dynamical parameters by time-resolved photoelectron imaging *Mol. Phys.*, 2007, 105, 1675-1693
- ⑬ Suzuki, Y.-I. Direct relation of molecular orbital symmetry with photoelectron angular distributions from aligned molecules in the gas phase *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2008, 41, 215204
- ⑭ Barron, L. D. Molecular light scattering and optical activity Cambridge University Press, 2009
- ⑮ Grum-Grzhimailo, A.; Lucchese, R.; Prümper, G. & Ueda, K. A symmetry analysis of circular dichroism in photoabsorption of fixed-in-space molecules: Chiral and nondipole effects *J. Electron Spectrosc.*, 2007, 155, 104-108
- ⑯ Cherepkov, N. A. & Kuznetsov, V. V. Photoionization of oriented molecules *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1987, 7, 271-280
- ⑰ Jahn, H. A. & Teller, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic

- States. I. Orbital Degeneracy *Proc. Roy. Soc. London A*, 1937, 161, 220-235
- ⑱ Jahn, H. A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. II. Spin Degeneracy *Proc. Roy. Soc. London A*, 1938, 164, 117-131
- ⑲ Landau, L. D. & Lifshits, E. M. Quantum mechanics: non-relativistic theory Pergamon Press, Oxford, 1977

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2件)

- ① Yoshi-Ichi Suzuki, Circular dichroism in photoionization of degenerate orbitals: spin-polarized photoelectrons and spontaneous separation of oriented photoions, *J. Chem. Phys.* 149(20) 204312 (9 pages) (2018)
<https://doi.org/10.1063/1.5054345>
https://researchmap.jp/?action=cv_download_main&upload_id=260776
- ② Yoshi-Ichi Suzuki, Photoionization of degenerate orbitals for randomly oriented molecules: the effect of time-reversal symmetry on recoil-ion momentum angular distributions, *J. Chem. Phys. (Communications)* 148(15) 151101 (5 pages) (2018)
<https://doi.org/10.1063/1.5026181>

[学会発表] (計 6件)

- ① Yoshi-Ichi Suzuki, Theory of photoionization dynamics of degenerate orbitals: time-reversal symmetry and molecular chirality
East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Seoul (2018)
- ② Yoshi-Ichi Suzuki, Theory of entanglement between photoion direction and orbital helicity of achiral molecules
Chirality2017, Tokyo (2017)

[その他]

ホームページ等

<https://researchmap.jp/yoshi-ichi.suzuki/>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。