

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19098

研究課題名(和文)光電子円二色性イメージングによるキララル分子環境センシング

研究課題名(英文)Photoelectron circular dichroism of molecular and cluster anions

研究代表者

中西 隆造(Nakanishi, Ryuzo)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 東海量子ビーム応用研究センター・主任研究員(定常)

研究者番号：70447324

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文): 気相中に孤立した負イオン種のキラリティを高感度に識別する手法の開拓を目指して、光電子円二色性(PECD)イメージングの研究を行った。PECDは標的分子が円偏光励起によって光電子を放出する際に左円偏光と右円偏光で放出角度分布の対称性が反転する現象のことである。本研究では、PECD画像観測装置を新たに開発し、キララルアルコールの鏡像異性体を前駆体とした負イオンやキララル分子を含む分子集合体からのPECDを観測することで負イオンPECDを実証することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

キラリティが関与する反応過程の解明や制御には、その物質のキラリティの識別が不可欠である。本研究では、光電子円二色性イメージングによる気相負イオン種のキラリティ識別を行い、超微量・高感度キララル計測の手法としての有用性を明らかにした。この成果は今後、準安定的なイオン種や分子集合体といった過渡的に存在するイオン種のキラリティ検出を通じて、キラリティの関与するダイナミクスにおける分子間相互作用の効果の解明に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文): We have developed a new instrument for imaging photoelectron circular dichroism (PECD) of gas-phase anions. The PECD capability was integrated to the velocity-map photoelectron imaging apparatus. Using circularly polarized laser light, we observed chiral effects in the angular distribution of photoelectron emission from chiral anions; photodetachment from pure enantiomers of the chiral alkoxide anions show the forward-backward scattering asymmetry of photoelectrons along the light propagation direction. The asymmetry reverses with the exchange of the enantiomer or of the laser light helicity. This study has demonstrated that negative-ion PECD provides unique opportunity to study chirality of isolated molecular and cluster anions.

研究分野：クラスター物理化学

キーワード：負イオン光電子分光 円二色性 光電子イメージング 分子クラスター

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物質のキラリティは分子認識や機能発現に關与する重要な性質であり、キラリティの關与する反応の機構解明や制御は基礎から応用までを横断する研究課題である。結晶構造解析や光吸収円二色性(CD)測定といった凝縮相を対象とした従来のキラリティ識別法に加え、近年は気相分光の手法で分子のキラリティを検出する新しい試みが展開されている。キラル敏感な気相分光法の一つである光電子円二色性(Photoelectron circular dichroism: PECD)測定は、左円偏光と右円偏光での光電子放出角度分布の差分を検出する手法である。これは電子双極子遷移に基づく現象で、一般的に観測される差分量は光電子の全散乱強度の1%–10%程度であり、電子遷移や振動遷移に対する通常の円二色性の信号強度( $\approx 0.01$ – $0.1\%$ )に比べて桁違いに大きいことから、超微量・高感度キラル計測の新技术として注目を集めている[1]。これまで PECD 観測では中性分子を対象とした実験が多く報告されてきたが、測定の対象となった分子のキラリティは従来の CD 分光などで容易に検出可能なものである。その意味では気相分子の PECD は原理検証の域を出ていなかった。一方、我々はこれまでに種々のイオン化法や気相クラスター反応を駆使して、従来は捉えられなかった反応中間体負イオン種を効率生成・単離し、光解離分光・光電子分光を用いてその電子・幾何構造の解明に成功していた。我々が培ってきたこれらの手法と PECD を組み合わせ、負イオン PECD 測定を実現することができれば、気相分光や PECD の特徴を生かした新規性の高い研究を開拓できると期待された。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノ秒パルスレーザーを用いた簡便なセットアップで気相中に単離したキラル負イオン種の PECD 測定を行い、二色性因子の定量やその光電子運動エネルギー依存性といった基本的なデータを得ることで、気相負イオン PECD を実証することを目指す。さらに、キラリティを有するクラスター負イオンの PECD 測定を行い、キラル負イオンに対して、アキラル分子、キラル分子が溶媒として相互作用した際に PECD 信号がどのような影響を受けるのかを調べる。また、アキラルな負イオンとキラルな分子からなるクラスターの PECD 測定によって、アキラル負イオンからの電子脱離でもクラスター全体のキラル環境を識別可能か検証する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 負イオン PECD 装置の開発

ランダムに配向した分子から円偏光励起によって1光子過程で放出される光電子の角度分布は、入射光の進行方向からの角度を $\theta$ 、 $P_n$ を $n$ 次のルジャンドル多項式として次のように表される。

$$I(\theta) = 1 + b_1 P_1(\cos \theta) + b_2 P_2(\cos \theta)$$

標的分子がキラルな場合に  $b_1$  は0でない値を持つことができる。このとき、前方散乱と後方散乱の非対称性が観測される。円偏光や分子のキラリティが反転すると、 $b_1$  の符号も反転する。このため、左円偏光(LCP)と右円偏光(RCP)での角度分布の差をとると、PECD 信号として、 $I_{PECD} = I_{LCP} - I_{RCP} = 2|b_1| \cos \theta$ を得ることができる[2]。本研究では、現有の光電子分光装置(イオン源・質量分析計・光電子イメージング分光計)をベースにして PECD イメージング装置を新たに開発した。

キラル負イオンの生成には、キラル分子の蒸気がエントレインメントされた Ar ガス超音速ジェットの前電子衝撃イオン化を用いた。ジェット外からさらに H<sub>2</sub>O などの溶媒分子の蒸気を導入することで、溶媒和型クラスターを生成した。飛行時間型の質量分析計で質量選別された標的イオン種を光電子イメージング分光計に導入した。イメージング法は標的から脱離した光電子を静電場で引き出し、その空間分布の投影像を二次元電子検出器とカメラで観測する手法であり、目的とするイオン種の電子束縛エネルギーと光電子角度分布を同時に得ることができる。光電子脱離光にはナノ秒 Nd:YAG レーザーとラマンシフターを組み合わせ、可視～紫外領域の波長可変光源とした。円偏光の発生のために  $1/4\lambda$ 板もしくは光弾性変調器を用いた。真空チャンバー通過後の偏光状態をストークスパラリメトリーによって評価し、何れの条件でも円偏光性のストークスパラメーター  $|S_3| \geq 0.99$  を確認したうえで光電子画像を測定した。

#### (2) 負イオン PECD の観測

キラルアルコールを前駆体として生成するアルコキシド負イオン RO<sup>-</sup>を対象に、一方のエナンチオマー負イオン種の光電子画像測定により、CD 信号の検出を試みた。前駆体のエナンチオマー(R体・S体)を変えることで、光電子角度分布の非対称性が反転することの観測も試みた。また、電子脱離の励起波長を幅広く変化させ、二色性因子  $b_1$  の電子運動エネルギー依存性を測定した。さらに、アルキル部位 R を系統的に変化させた測定も行い、CD 成分への影響を調べた。

キラル負イオン PECD に対するアキラルな溶媒和、キラルな溶媒和の効果を調べた。アキラル溶媒環境として水和クラスター RO<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を、キラル溶媒環境として RO<sup>-</sup>(ROH)<sub>n</sub> のホモキラル、ヘテロキラルなクラスターを生成し、PECD を測定した。さらに、アキラル負イオンであるヨウ素原子イオン I<sup>-</sup>と種々のキラル分子 M からなるクラスター I(M)<sub>n</sub> の PECD 測定を行い、アキラル負イオンからの電子脱離でもクラスター全体のキラル環境を識別可能か検証した。

#### 4. 研究成果

キラルアルコールとして、グリシドールおよび2ブタノールの解離性電子付着によって生成するアルコキシド負イオンを対象に PECD を測定し、負イオン PECD を実証した。グリシドールを前駆体として生成した負イオン(glycidoxide anion)では、励起光(355 nm)の進行方向に対する光電子の前方・後方散乱強度が非対称になり、その非対称性が左右円偏光で反転することが観測された(図1)。得られた CD 信号は全電子散乱強度の 1-2% 程度であった。さらに、2ブタノールを前駆体とした 2-butoxide イオンの測定では、3-4% の PECD 信号が観測された。以上より、気相負イオンに対しても中性分子と同程度のオーダーで PECD の観測が可能であることが分かった。前駆体のエナンチオマーを変えると、観測される CD 信号の非対称性が反転し、気相負イオン種のキラリティが識別できることが確認できた。

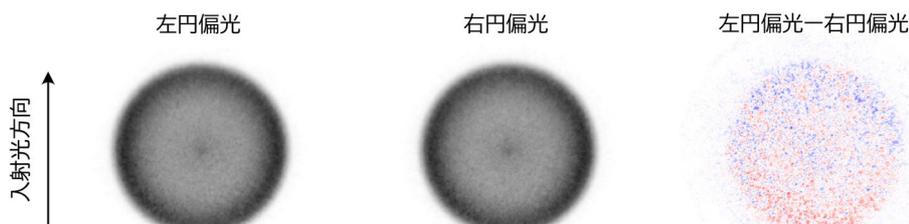


図1 . S-Glycidoxide イオンの光電子画像と左右円偏光の差分画像(右図; 正負を赤青)

2-butoxide イオンの PECD については、励起波長を変化させる(266 ~ 355 nm)ことで円二色性因子の光電子運動エネルギー依存性を調べた。その結果、光電子の運動エネルギーの増加に伴って PECD 信号が低減していく傾向が確認された。

また、キラル極性分子の双極子場に束縛された電子が放出される際の PECD 観測を試みた。極性が高く非プロトン性である炭酸プロピレン(PC)分子の双極子束縛型負イオンを生成し、光電子画像を測定した。垂直電子脱離エネルギーや光電子角度分布から生成物が双極子束縛型負イオンであることが確認できたが、PC の鏡像異性体負イオンからは十分な PECD 信号を得ることはできなかった。

アルキル部位を系統的に変化させた測定として、2-butoxide、2-methyl-1-butoxide(2-Me-1-BuO<sup>-</sup>)および 3-methyl-1-pentoxide(3-Me-1-PeO<sup>-</sup>)のエナンチオマーについて PECD を測定し、2-butoxide イオンの結果と比較した。2-butoxide イオンでは C-O 基の炭素原子がキラル中心となっており、他の 2 つでは C-O 基とキラル中心炭素が C-C 結合の分だけ離れている(図2)。355 nm 励起光での結果から、C-O 基とキラル中心炭素との距離が離れるにつれて PECD が消失していくことがわかった。光電子の運動エネルギー分布はイオン種によってほとんど変わらないが、 $b_1$  の値は (S)-2-BuO<sup>-</sup> の 0.01 - 0.02 に対して、(S)-2-Me-1-BuO<sup>-</sup> では 0.005 - 0.01 に減少し、(S)-3-Me-1-PeO<sup>-</sup> ではほぼ 0 になった。量子化学計算(MP2/aug-cc-pvdz)の結果からアルコキシド負イオンの余剰電子は C-O 部分( $\pi^*$ 軌道)に主に局在しており(図2)、脱離電子の PECD は C-O 基近傍のキラル環境の変化に敏感に依存することがわかった。

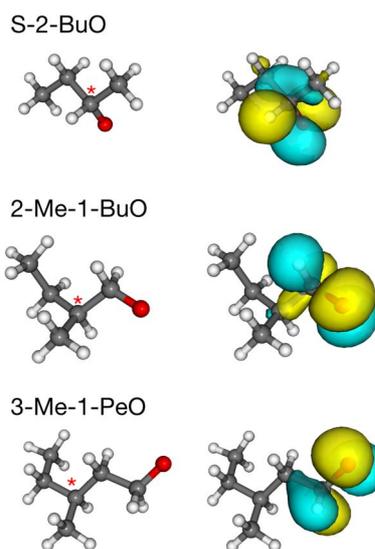


図2. キラルアルコキシドイオンのキラル中心(\*)と HOMO。

キラルなアルコキシド負イオンを含む分子クラスターの PECD を測定した。2-butoxide イオンに水 1 分子が水和したクラスターや、キラル 2-ブタノールが 1 分子溶媒和したクラスター負イオンの測定では、光電子脱離の励起波長を調整することで、孤立した 2-butoxide イオンと溶媒和クラスターからの PECD 信号を同じ光電子運動エネルギー領域で比較した。溶媒和クラスターからはいずれも全電子散乱強度の 1-2% 程度の PECD 信号が観測された。溶媒分子の種類やキラリティに依らず、クラスター負イオンからの CD 信号は孤立系に比べて半分程度に減少することがわかった。

アキラル負イオン・キラル溶媒系としてヨウ素負イオンにキラルアルコールや炭酸プロピレ

ンが単分子溶媒和したクラスターを生成し, PECD 観測を行った。ヨウ素負イオン・キラルアルコール系では励起波長 266 ~ 355 nm において PECD 信号が検出されなかったが, ヨウ素負イオン・炭酸プロピレンクラスターを 309 nm 光で励起したとき, 全散乱強度 1% 程度の PECD 信号が観測された。

< 引用文献 >

[1] I. Powis, *Advances in Chemical Physics* 138 267 (2008).

[2] M.H.M. Janssen, I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 856 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Toshiaki Yanase, Ryuzo Nakanishi, Satoru Muramatsu, Kiichirou Koyasu, Hiroyuki Yoshida, Takashi Nagata, and Tatsuya Tsukuda	4. 巻 3
2. 論文標題 Photoelectron Spectroscopy of Molecular Anion of Alq3: An Estimation of Reorganization Energy for Electron Transport in the Bulk	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS OMEGA	6. 最初と最後の頁 15200-15204
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.8b02206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakanishi Ryuzo, Saeki Morihisa, Taguchi Tomitsugu, Ohba Hironori	4. 巻 383
2. 論文標題 Photoinduced gold recovery mediated by isopolymolybdate in strongly acidic HCl/NaCl solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 111994-111994
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochem.2019.111994	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurosaki Yuzuru, Nakanishi Ryuzo, Saeki Morihisa, Ohba Hironori	4. 巻 746
2. 論文標題 Ab initio MRCI study on potential energy curves for a single Cl loss from the palladium tetrachloride anion PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137288-137288
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2020.137288	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----