

4P002

配向を規定した鏡像異性体分子の光解離過程における 散乱分布の相違

(ペルージャ大・台湾大・IAMS・阪大院理) F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, A. Lombardi, 中村雅明, 蔡德七, 笠井俊夫, K.-C. Lin, V. Aquilanti

Chirality discrimination in photodissociation of oriented chiral molecule

(Perugia Univ., NTU, IAMS, Osaka Univ.) F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, A. Lombardi, M. Nakamura, D.-C. Che, T. Kasai, K.-C. Lin, V. Aquilanti

【序】不斉中心を持つ（キラル）分子には鏡像異性体が存在する。両者は物理化学的性質が等しい。しかし生体などでは片方の異性体のみから構成されるという「ホモキラリティー」の重要な問題があり化学研究の根源的問題となっている。

近年、分子レベルでの動力的挙動の観測から、鏡像異性体間で、物理化学的現象にわずかな違いが生じることがいくつかの研究グループにより報告された。[1-3]これらの報告はいずれも分子を構成する原子配置の違いが相互作用を起こす光や分子の間でわずかな異方性を持つことが理由であると考えられた。

報告された実験結果はいずれも無秩序配向による研究結果であり、見出された異性体間の差異は極めて小さい。一方で、Aquilanti らは、キラル分子が流体中を通過する際に受ける力学的な相互作用が鏡像異性体間でわずかに異なり、それが分子の回転状態分布や並進エネルギー分布の差異として現れることを理論的に予測した。更に、配向状態を規定した条件下で光解離実験を行うことで、光子が空間内での原子配置の違いを認識し、それが粒子間ポテンシャルの相違を引き起こすと指摘した。その結果は配向状態を規定した上で、光の偏光方向に沿った吸収確率や生成物の散乱分布を測定することで観測が可能であると指摘している。本研究ではキラル中心を持つ鏡像異性体の配向状態を空間に固定し、光解離による生成物の散乱分布を調べた場合の理論的な計算結果を報告する。

【計算】分子座標系における分子の配向状態と光解離による生成物の散乱分布の関係を Fig.1 に示す。光解離生成物の散乱方向を \mathbf{v} 、遷移双極子モーメントの方向を μ 、分子の持つ双極子モーメントの方向を \mathbf{d} とする。 Ψ は分子座標軸上への μ の射影成分である。キラル中心を持たない分子の場合、 Ψ は符号による違いは存在しない。本研究では六極電場を用いてキラル分子の配向状態を選別した場合を考える。この場合、鏡像異性体間の違いは分子の配向状態即ち、 \mathbf{d} に対して異性体間で異なった方向が規定されることになる。この違いは Ψ の符号の違いとして現れる。

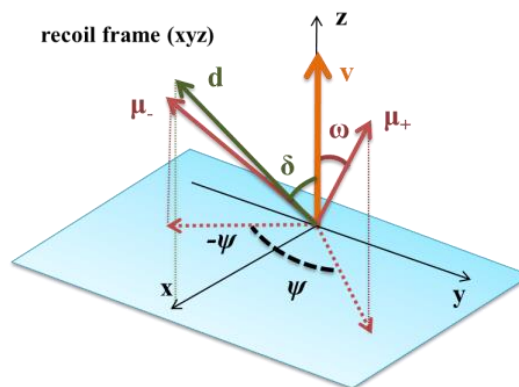


Fig.1 The vectors and the angular coordinates to describe the angular distribution of the photofragment embedded in the xyz Cartesian coordinate frame.

一方、キラル分子のような対称性の低い分子の配向状態の選別は六極電場を用いて配向状態を選別することが可能であり、実験により成功している。[4] 実験室系における座標系を Fig. 2 に示す。直線偏光のレーザー光を用いて光解離し生成物の散乱分布を二次元画像法で測定した実験を想定している。その際、光解離生成物の散乱分布は(eq.1)のようにあらわすことができる。

$$I(\theta_v) = \left[1 + 2P_2(\cos\theta)P_2\left(\frac{\cos(\theta_v)}{\sqrt{2}}\right) \right] [1 - c_2P_2(\cos\theta)] + 3c_1\sin\theta\cos\theta\sin\theta\cos\theta_v(\cos\psi + \sin\psi\sin\theta_v) + \frac{9}{8}c_2\sin^2\theta\sin^2\theta\left(\frac{1}{2}\cos 2\psi\cos^2\theta_v + \sin 2\psi\sin\theta_v\right) \quad (\text{eq.1})$$

ここで θ_v は速度ベクトル v と実験室系におけるX軸との間の角であり、係数 c_1 と c_2 は配向分布関数を Legendre 多項式で表した場合の第一項及び第二項の係数である。[4]

対称コマ型分子に近いキラル分子を仮定し、六極電場により単一量子状態 $|JKM\rangle=|111\rangle$ の状態を選別したとする。その場合、 $c_1=0.75$ と $c_2=0.25$ となる。Fig. 3 に生成物の散乱分布のシミュレーションの結果を示す。

Fig. 3 a) の左の図は二つのキラル分子の混合物、即ち、ラセミ体の光解離先生物の散乱分布を示している。一方、右側の図はそれぞれのキラル分子の光解離先生物の散乱分布を示している。明らかに異性体間で散乱分布の差異がみられる。散乱分布の画像が曲がっているのはキラル分子の構造が散乱分布に反映されているためである。b) にそれぞれの散乱分布を示す。結果から明らかのように、キラル分子の配向状態を選別し光解離実験を実施すれば鏡像異性体間で異なった散乱分布を得られることが本研究により明らかになった。現在、六極電場によるキラル分子の配向状態選別を行いその光解離実験を実施することで、今回得られた理論研究の検証を行っている。

References

- 1) G Alberti, et. al., *Phys. Scr.*, **78**, 058120 (2008).
- 2) K. Ray, et. al., *Science*, **283**, 814 (1999).
- 3) J. W. Kim, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 107601 (2005).
- 4) D.-C. Che et. al., *Chem. Phys.*, 399, 180, (2012).

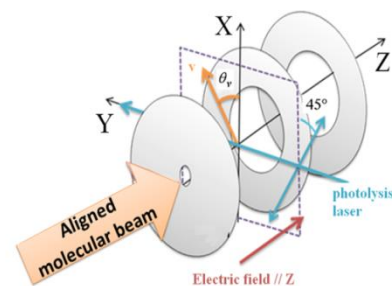


Fig.2 the geometry of a photodissociation experiment in the laboratory frame XYZ Cartesian

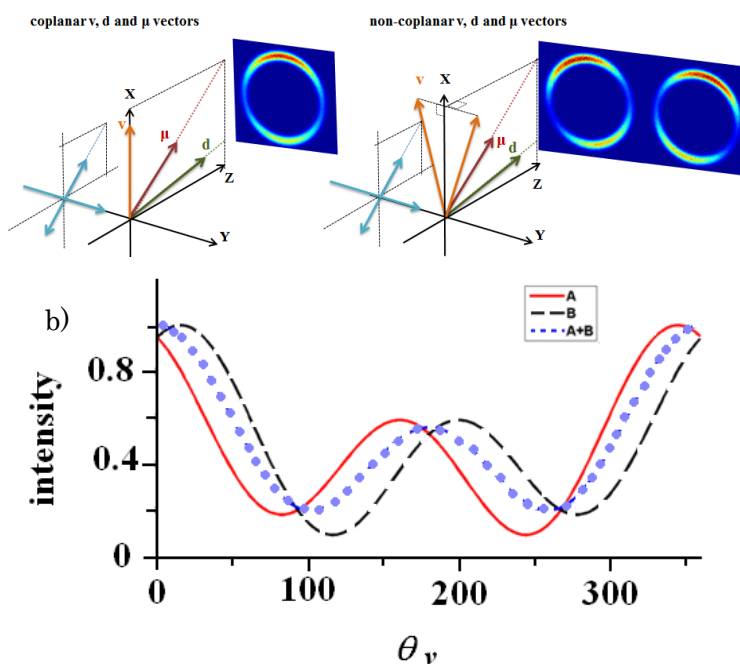


Fig.3. a) Illustration of the vector correlation and the corresponding imaging results for each of the two enantiomers of a chiral molecule. b) Corresponding one-dimensional plots of the imaging results shown in Figure a) are reported.