

気相負イオンの光電子円二色性イメージング

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

Detecting chirality of gas-phase anions by imaging photoelectron circular dichroism

(The University of Tokyo) ○Ryuzo Nakanishi and Takashi Nagata

【序】光電子円二色性(photoelectron circular dichroism: PECD)測定は左円偏光(LCP)と右円偏光(RCP)での光電子放出角度分布の違いを検出する手法であり, 気相分子のキラリティーを高感度で識別することができる[1]. ランダムに配向した分子から円偏光励起によって放出される光電子の角度分布の CD 成分は, 入射光の進行方向からの角度を θ として

$$I_{PECD} = I_{LCP} - I_{RCP} \propto 2b_1 \cos \theta \quad (1)$$

で表される[2]. b_1 は PECD の異方性パラメーターである. 一般に, 標的分子がキラルな場合には $b_1 \neq 0$ となり, PECD は前方・後方散乱断面の非対称性として観測される. PECD の強度($=2|b_1|$)は電子脱離断面に対する CD 成分の比率に相当し, 電気双極子遷移に基づく量であるため, 光吸収円二色性($\approx 0.1\%$)に比べて一般的に 1 – 2 桁大きい. 例えば, 酸化プロピレンやその誘導体では 20 – 30%の PECD が観測される[3]. 近年, 光源や計測技術の向上に伴って, 中性の分子やクラスターの光イオン化における PECD が数多く報告されているが, 負イオンの光電子脱離を対象とした観測例はない. 負イオン及びクラスター負イオンの PECD 測定からは, キラリティーに対する分子間相互作用の影響やクラスターサイズ依存性に関する知見が得られると期待される. 本研究では, キラルな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について PECD を測定した.

【実験】測定には光電子イメージング法を用いた. 試料 ROH を含んだ Ar ガスの超音速ジェットに電子線を照射し, 解離性電子付着によってアルコキシド負イオン RO^- を生成した. 得られた負イオンを質量選別した後, 355 – 266 nm のレーザー光を照射して光電子画像を測定した. レーザー光は $\lambda/4$ 波長板を通して円偏光とし, 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た. 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. 左右円偏光で得た画像を解析して光電子スペクトルと異方性パラメーターを得た.

【結果】(S)-2 ブタノール(2-BuOH)から生成した(S)-2-BuO⁻の光電子画像(355 nm 励起)を図 1a に示す. LCP, RCP それぞれの画像では, レーザー光の進行方向に対する前方・後方散乱強度がわずかに非対称になっている. 画像の差分 (LCP – RCP) をとると, 前方・後方で符号

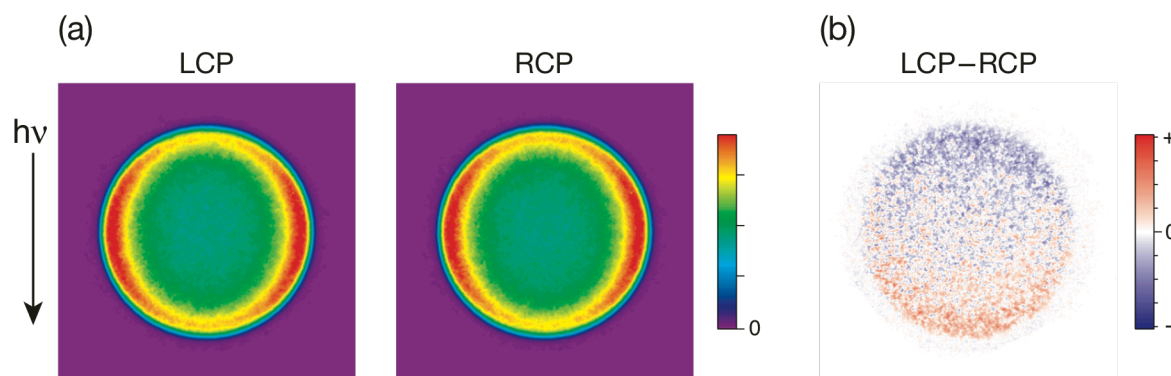


図 1. (a) (S)-2-BuO⁻の円偏光励起(355 nm)による光電子画像と(b) 差分画像

の逆転した，明瞭な非対称性が現れる(図1b)．画像解析によって得た光電子スペクトルと b_1 パラメーターを図2に示す．309, 266 nm 光での結果も併せて示した．光電子の運動エネルギーの上昇に伴って b_1 の値は ≈ 0.01 から徐々に増加し，1.6 eV 付近で ≈ 0.02 に達した後，緩やかに減少していく傾向が明らかになった．もう一方のエナンチオマーである (R)-2-BuO⁻ についての PECD 測定(355 nm)では，S 体とは前方・後方散乱の非対称性が反転した． b_1 パラメーターは負の値となり(図2)，2-BuO⁻ のキラリティーを明瞭に識別することができる．今回の測定では，最大で $2|b_1| \approx 0.04$ の PECD が得られ，負イオンに対しても PECD を数%のオーダーで観測できることが分かった．

図3aに示したアルコキシド負イオン，2-methyl-1-butoxide(2-Me-1-BuO⁻)及び 3-methyl-1-pentoxide(3-Me-1-PeO⁻)のエナンチオマーについても PECD を測定し，2-BuO⁻ の結果と比較した．2-BuO⁻ は C-O 基の炭素原子がキラル中心となっており，他のイオンでは 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3b,cに355 nm 励起での結果をまとめて示す．光電子画像(図3b)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 が消失していく様子がわかる．図3cに示すように，光電子の運動エネルギー分布はイオン種によって殆ど変わらないが， b_1 の値は(S)-2-BuO⁻ の 0.01 - 0.02 に対して，(S)-2-Me-1-BuO⁻ では 0.005 - 0.01 に減少し，(S)-3-Me-1-PeO⁻ ではほぼ 0 になっている．アルコキシド負イオンの余剰電子は C-O 部分(π^* 軌道)に主に局在しており，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．講演では，負イオン PECD に対するキラル・アキラル溶媒和の効果についても議論する．

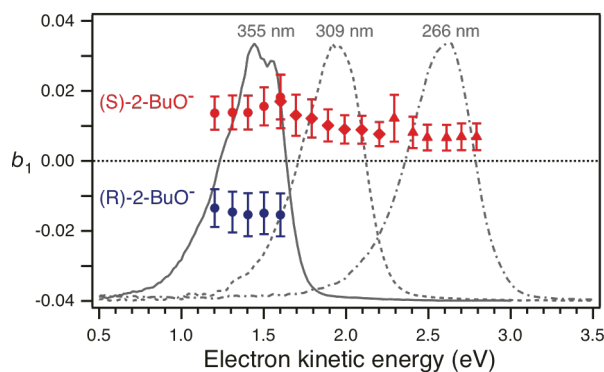


図2. b_1 パラメーターの光電子運動エネルギー依存性．各励起波長での光電子スペクトル(灰色)も併せて示した．

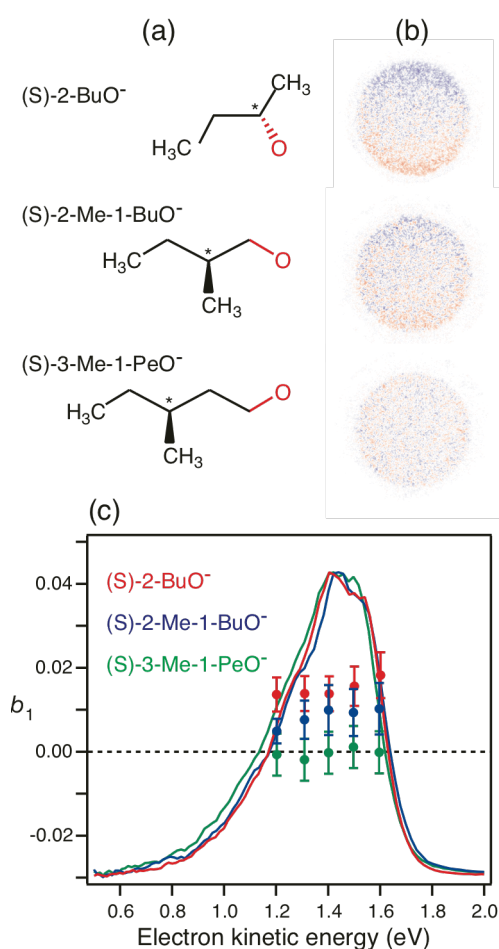


図3. (a)各アルコキシド負イオンの構造式と(b)光電子差分画像．(c)光電子スペクトル(実線)と b_1 パラメーター．

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

[2] B. Ritchie, *Phys. Rev. A* **13** 1411 (1976).

[3] S. Daly, I. Powis, G.A. Garcia, H. S.-Lose, L. Nahon, *J. Chem. Phys.* **134** 064306 (2011), G.A.

Garcia, H. Dossmann, L. Nahon, S. Daly, I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 16214 (2014).