

配向状態を規定したキラル分子の光解離ダイナミクス

(阪大院理¹、台湾大²、ペルージャ大³) ○蔡 徳七¹、中村 雅明²、笠井 俊夫²、K. -C. Lin²、F. Palazzetti³、V. Aquilanti³

Photodissociation Dynamics of oriented chiral molecule

(Osaka Univ.¹、NTU²、Perugia Univ.³) ○D. -C. Che¹、M. Nakamura²、T. Kasai²、K. -C. Lin²、F. Palazzetti³、V. Aquilanti³

【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科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。しかし、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、我々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した。[4]生成物の散乱分布は(Eq.1)で表すことができる。その場合の散乱分布を Fig. 1 に示す。図中の左側に示した散乱分布はラセミ体の光解離を行った場合の結果である。右側に示した結果は二種類のエナンチオマーの光解離の散乱分布であり、両者で明らかに相違が見られることがわかる。

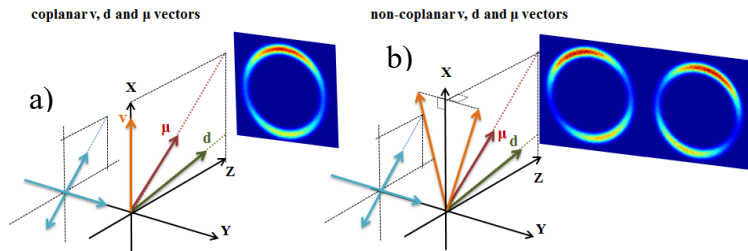


Fig.1. Illustration of the vector correlation and the corresponding imaging results for each of the two enantiomers of a chiral molecule.

$$\begin{aligned}
 I(\theta_v) = & \left[1 + 2P_2(\cos\Theta)P_2\left(\frac{\cos(\theta_v)}{\sqrt{2}}\right) \right] [1 - c_2P_2(\cos\theta)] \\
 & + 3c_1\sin\theta\cos\theta\sin\theta\cos\theta_v(\cos\psi + \sin\psi\sin\theta_v) \\
 & + \frac{9}{8}c_2\sin^2\theta\sin^2\theta\left(\frac{1}{2}\cos 2\psi\cos^2\theta_v + \sin 2\psi\sin\theta_v\right)
 \end{aligned}
 \tag{Eq.1}$$

ここで、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 $\boldsymbol{\mu}$ 、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 $\boldsymbol{\mu}$ の射影成分である。キラル分子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。遷移双極子モーメントの方向を $\boldsymbol{\mu}$ 、分子の持つ双極子モーメントの方向を \mathbf{d} の方向が同じ方向を持つ場合、両者の散乱分布では見られない。本研究では $\boldsymbol{\mu}$ と \mathbf{d} の方向が異なる分子を対象として光解離生成物の散乱分布を測定する。

【実験】本研究では 1-chloro-2-methylbutane (1C2MB) の光解離の研究を行う。1m 長の六極電場を用いて分子の状態選別を行った後、配向電場を設置することで分子の配向状態を選別する。配向状態を選別した

1C2MB 分子に 235nm の紫外光を照射し Cl 原子を生成する。生成した Cl 原子を多光子イオン化法により検出しその散乱分布を決定する。Fig.3 に実験室系において分子ビーム方向、レーザー照射方向及び検出器方向の座標を示した。

【結果と考察】Fig.4 に六極電場の印加電圧に対する分子線強度の変化を四重極質量分析計で測定した結果を示す。電圧の上昇に伴い分子線強度が増大することがわかる。1C2MB の分子構造を計算したところ、三つの回転異性体が存在することがわかった。現在、それぞれの回転異性体について、六極電場内での軌跡計算を行い、実験結果の再現を試みている。

Fig.5 に 235nm における 1C2MB 分子の光解離により生成した Cl 原子の飛行時間スペクトルを示した。測定は検出器に対してレーザーの偏光ベクトルを垂直に設置した場合の結果である。このことから Cl 原子が生成する場合、レーザーの偏光ベクトルに対して垂直遷移で解離していることがわかる

現在、実験結果の詳細な解析とともに分子を配向させた場合のスペクトル測定を行っている。得られた結果から生成物の解離方向と双極子モーメントに沿った分子軸のベクトル相関の関係の解明を進めている。

【参考文献】 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) F. Palazzetti, et al., *Rend. Fis. Acc. Lincei*, vol. 24, 299-308(2013).

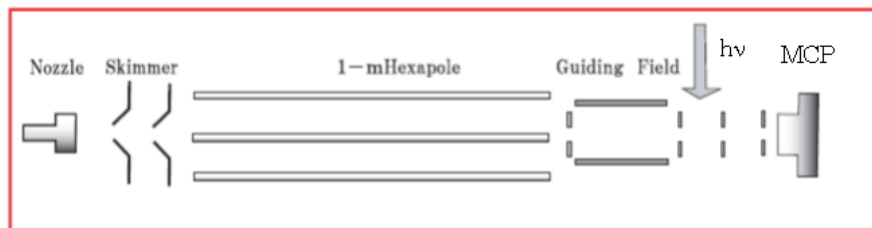


Fig.2. Experimental apparatus for photodissociation of oriented molecule.

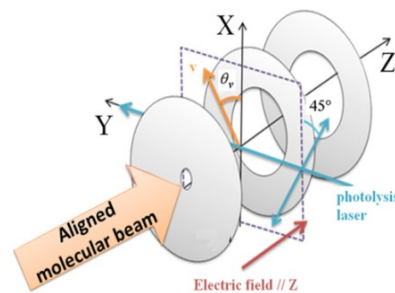


Fig.3 the geometry of a photodissociation experiment in the laboratory frame XYZ

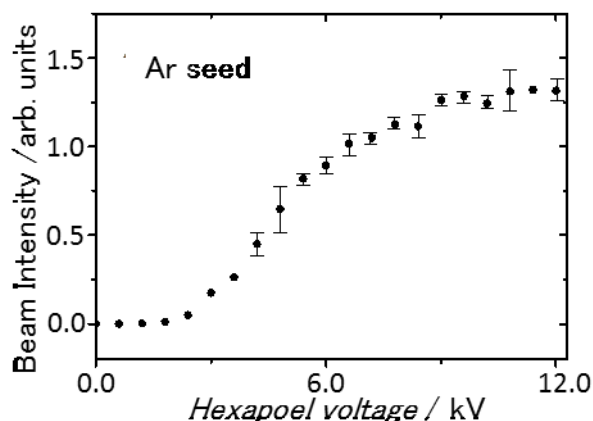


Fig.4 Focusing curve for 1C2MB

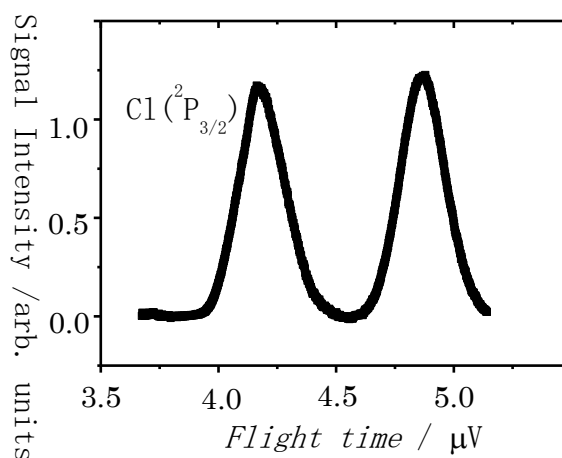


Fig.5 TOF spectrum for photodissociation of 1C2MB