

らせん型分子軌道の光イオン化によるキラリティの生成

北海道医療大学

○鈴木喜一

Emergence of chirality via photoionization of helical molecular orbital by circularly polarized light

○Yoshi-ichi Suzuki

Health Sciences University of Hokkaido, Japan

【Abstract】 Understanding the origin of handedness of biological molecules is an important step toward elucidating the origin of life. Recently, photoelectron circular dichroism (PECD) has been proposed as a separation mechanism of racemate in universe; upon one-photon ionization by circularly polarized light, the recoil momentum of chiral molecular ion is opposite for each enantiomer. However, this theory assumed the pre-existence of chiral molecules. Here, we show that some achiral molecules can exhibit PECD. The definition of chiral molecules is the lack of roto-reflection symmetry S_n . We examined all S_n symmetries and found that a pair of helical orbitals of the e_n symmetry of the S_{4n} and D_{2nd} and the e symmetries of C_{nv} , including $C_{\infty v}$, and T_d point groups can show PECD through the entanglement between orbital helicity and the photoelectron direction. The magnitude of this effect was illustrated by the calculations for simple interstellar molecules CO, NH₃, CH₂CCH₂, and C(CH₃)₄.

【序】近年、生体分子のキラリティの起源が地球外にあるとする説が有力となってきた。隕石中の有機分子やその鏡像体過剰率の発見[1]、不斉中心を持った星間分子の発見[2]などが、この説を支持している。キラリティの生成機構については、オリオン星雲などで検出されている円偏光が関与しているという説がある[3]。なかでも、Böweringらはキラリティの起源として、光電子円二色性を提案している[4]。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。分布の非対称性は、円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。この現象は、1976年の予想[5]から長い間、光源の問題（円偏光を持った真空紫線）で観測されてこなかった。可能になったのは、放射光のおかげである[4]。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、鏡像体混合物は空間的に分離する。しかし、これまでの光電子円二色性の理論は、キラル分子の存在を前提としており、アキラル分子は研究対象から除外されている。しかし、反跳イオンを考える場合には、アキラル分子を除外する理由はない。本研究では、アキラル分子でも、らせん形縮重分子軌道に関して、光電子円二色性が存在することを明らかにする。正確には、光電子角度分布は対称で、反跳イオンが前後で、キラリティの偏りをもつ (Fig.1)。この場合、キラリティはらせん形分子軌道の左右で決まり、それが引き続く化学反応で

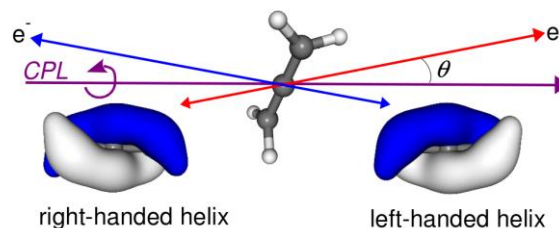


Fig. 1. Separation of recoil ions with molecular orbitals of opposite helicity upon photoionization of randomly oriented molecules by circularly polarized light.

の不斉源になることは十分考えられる。また、計算の結果、非対称性の度合いが比較的大きいことも分かった。すべての対称性を調べたところ、このような現象が可能なのは、点群 S_{4n} と D_{2nd} の e_n 対称軌道および C_{nv} と T_d のすべての e 対称軌道である。星間分子については、この点群に属するものが多く観測されている。特に、簡単な分子である CO, NH₃, CH₄, CH₃CCH(propyne)なども含まれている。また、CH₂CCH₂(allene)は D_{2d} 点群に属しており、観測はされていないが、その存在は広く信じられている。

【理論】 光電子円二色性における非対称性は、異方性因子で評価される。ランダムに配向した分子の、一光子のイオン化では、光電子角度分布は以下の式で記述できる。

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \left(1 + b_1^{\{p\}} \cos \theta + b_2^{\{p\}} (3 \cos^2 \theta - 1) / 2 \right),$$

ここで、 σ は積分断面積、 b が異方性因子、 $p = \pm 1$ は円偏光の左右を、 $p = 0$ は直線偏光 k 示している。 θ は光の進行方向に対する、光電子の散乱角である。 b_2 については、円偏光の左右には依存しない。ここでは、電気双極子遷移および一電子近似の範囲[5,6,7]で、 b_1 がゼロになる条件を考える。分子のキラリティの定義は、分子が回映対称性 $S_n = C_s \times C_n$ を一切持たないことである。 S_1 は鏡映、 S_2 は反転である。それらについては、光電子円二色性が存在しないことはすでに議論されている[5]。その二つ以外で、キラルでない点群は二つに分けられる。一つは、 S_1 または S_2 から直積で得られる群で、 C_{nh} , D_{nh} , S_{4n+2} , $D_{2n+1,d}$, T_h , I_h , O_h である。例えば、 $C_{nh} = C_s \times C_n$ とできる。この場合、すべての分子軌道は S_1 または S_2 の固有関数であり、過去の議論[5]からすべての分子軌道について、光電子円二色性が存在しないことが示せる。もう一つのグループは、 S_{4n} , D_{2nd} , C_{nv} , T_d からなり、 S_n 対称性を持っているが、直積としては得られない群である。これらの点群についても、上で述べた S_{4n} 点群の e_n 軌道などの場合を除いて、 b_1 がゼロとなることを示すことができた。

【結果・考察】 ゼロとは証明できないが、実際に有限であるかは、数値計算で確かめる必要がある。そこで、allene, CO, NH₃, C(CH₃)₄について光電子円二色性を多重散乱法[6]で計算し、その大きさを確認した。alleneとC(CH₃)₄については、異方性の度合いが大きく、 $|b_1|$ がそれぞれ0.49, 0.85に達した。Fig. 2に、alleneの光電子角度分布と、ポテンシャルエネルギーの模式図を示した。alleneイオンの最安定構造はキラルな D_2 対称性だと考えられている[7]。一般に、縮重電子状態は不安定である。内部転換や振動エネルギーの再分配、あるいは分子衝突を通して、分子軌道のキラリティが分子構造のキラリティに変換されることは十分に考えられる。現在、生成したイオンを円二色性などの分光法で観測する手段を検討している。私の知る限り、キラル分子を含めても、光電子円二色性の実験で生じた反跳イオンのキラリティを観測した例はまだない。

【参考文献】

- [1] John R. Cronin and Sandra Pizzarello, *Science* **275**, 951 (1997).
- [2] Brett A. McGuire et al., *Science* **352**, 1449 (2016).
- [3] Jeremy Bailey et al., *Science* **281**, 672 (1998).
- [4] N. Böwering et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1187 (2001).
- [5] Burke Ritchie, *Phys. Rev. A* **13**, 1411 (1976).
- [6] Y. Suzuki and T. Suzuki, *J. Chem. Phys. A*, **112**, 402 (2008).
- [7] Y. Suzuki and T. Suzuki, *Mol. Phys.*, **105**, 1675 (2007).
- [8] C. Woywod and W. Domcke, *Chem. Phys.*, **162**, 349 (1992).

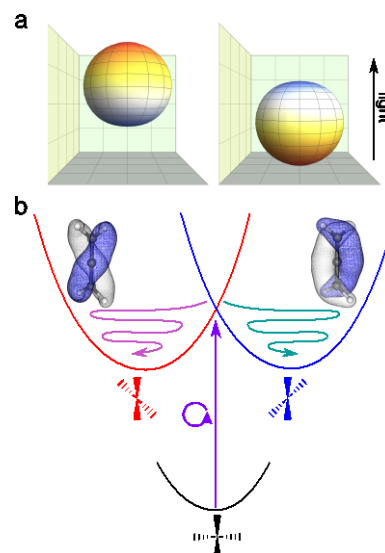


Fig. 2. (a) 3D polar plots of photoelectron angular distributions of allene for left- and right-handed orbitals. (b) Energy diagram of allene and allene cation. Wedge-and-dash projections indicate torsion angles viewed along the C=C=C axis