

Diss. ETH No. 12255

Circular Dichroism in the Photoionization
of
Chiral Compounds

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
JOHANNES PAUL

Dipl. Phys.

born on January 31th, 1966

in St. Ingbert, Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H.C. Siegmann, examiner
PD Dr. H. Burtscher, co-examiner

1997

Zusammenfassung

Zirkularer Dichroismus in der Photoemission bezeichnet die Abhängigkeit des photoelektrischen Effekts von der Lichthelizität. Bereits in den siebziger Jahren wurde von theoretischer Seite in Analogie zum zirkularen Dichroismus in der Photoabsorption der zirkulare Dichroismus in der Photoemission an chiralen Molekülen vorhergesagt. Dessen erste experimentelle Bestätigung ist Gegenstand dieser Arbeit.

Im ersten Kapitel wird der Effekt durch Anwendung der zeitabhängigen Störungsrechnung und grundsätzlicher Symmetrieüberlegungen quantenmechanisch behandelt. Es wird gezeigt, dass der zirkulare Dichroismus entscheidend von der experimentellen Anordnung abhängt. Für völlig ungeordnete Systeme, wie Moleküle in der Gasphase oder in Lösung oder auch Partikel in Gasaufhängung, kann zirkularer Dichroismus nur für chirale Photoemitter auftreten und ändert daher sein Vorzeichen, wenn spiegelbildliche Moleküle untersucht werden. Eine grosse Rolle spielt auch, ob die Photoelektronen winkelaufgelöst oder winkelintegriert gemessen werden. Im Falle einer winkelaufgelösten Messung tritt zirkularer Dichroismus bereits in der Dipolnäherung auf, während im Fall einer winkelintegrierenden Messtechnik der zirkulare Dichroismus erst mit Störungsrechnung zweiter Näherung beschrieben werden kann. Im Vergleich zum Dipolterm skalieren die Terme zweiter Ordnung mit dem Verhältnis von Radius des lichtabsorbierenden, molekularen Orbitals zur Wellenlänge des Lichtes. Dieses Verhältnis beschreibt die Drehung des zirkular polarisierten Lichtes auf der Längenskala eines Molekülorbitals. Bei Messungen mit ultraviolettem Licht ist daher ein Effekt unter 1% zu erwarten.

An Modellpartikeln, bestehend aus Binaphthyl-Derivaten, wurde der zirkulare Dichroismus in der Photoemission erstmals nachgewiesen. Dafür wurde eine Apparatur aufgebaut, die eine Quelle für chirale Aerosole enthält und eine Photoemissionskammer, in der Partikel mit rechts- bzw. links zirkular polarisiertem Licht photoelektrisch aufgeladen werden können. Die nach der Elektronenemission auf den Partikel zurückgebliebene positive Ladung wurde mittels eines hochempfindlichen Ladungsverstärkers gemessen. Diese Ladung ist proportional zum totalen Photostrom. Die gemessenen Asymmetrien im Photostrom liegen in der Grössenordnung von 2%, die erreichte Messempfindlichkeit bei bis zu 0.1%. Die Asymmetrie kehrt ihr Vorzeichen um, wenn Partikel der umgekehrten Händigkeit beleuchtet

werden, ein eindeutiger Beweis, dass der gemessene Effekt nur von der Chiralität der Moleküle abhängt und nicht die Folge einer apparativen Asymmetrie ist.

In der Biologie kommt der Drehrichtung eines chiralen Moleküls eine ausgezeichnete Bedeutung zu. Daher wurden mit der neu entwickelten Apparatur Experimente an Partikeln durchgeführt, die aus Aminosäuren, den Grundbausteinen der Proteine, bestehen. Es wurden aus allen essentiellen Aminosäuren (mit Ausnahme des nicht chiralen Glycins) Partikel produziert. Es zeigte sich, dass die photoelektrische Ausbeute für Aminosäuren mit aromatischen Seitenketten am grössten ist. Für Partikel, bestehend aus Tyrosin, wurden Asymmetrien bis fast 1% ermittelt, für Partikel aus Phenylalanin eine Asymmetrie von 2%. Ausserdem wurde für Tyrosinpartikel gemessen, dass der zirkulare Dichroismus bei Partikeln mit einem Durchmesser unter 100 nm kleiner wird. Dieses Phänomen überrascht vordergründig, denn Charakteristika der Partikel, wie ihr Durchmesser, sollten keinen Einfluss auf einen Effekt haben, der von den Eigenschaften der Moleküle bestimmt ist. Dichroismusspektren in Photoabsorption, die einerseits an Tyrosinkristallen und vergleichsweise an in Wasser gelöstem Tyrosin gemessen wurden, zeigen aber markante Unterschiede. Damit wird deutlich, dass das Kristallgitter und die damit verbundene Wechselwirkung benachbarter Moleküle sehr wohl einen Einfluss auf den Dichroismus hat. Diese Einsicht erlaubt es, die Abhängigkeit des Dichroismus von der Partikelgrösse mit einer Aufweichung der kristallinen Struktur bei ultrafeinen Aerosolpartikel zu erklären.

Abstract

The dependence of the photoelectric activity on the helicity of light is called circular dichroism in photoemission. Circular dichroism in photoemission on chiral molecules is closely related to circular dichroism in photoabsorption and was theoretically treated 20 years ago. This work provides the first experimental proof of circular dichroism in photoemission on chiral compounds.

A quantum mechanical treatment of the effect with special regard to symmetry arguments is given in the first chapter. It is shown that circular dichroism is highly sensitive to the experimental geometry. Totally unoriented systems, e.g. molecules in the gas phase or in solution or suspended particles, exhibit circular dichroism only if the photoemitters are chiral. Consequently, circular dichroism reverses its sign, when the handedness of the molecules is changed. Furthermore one has to distinguish between measurements where the photoelectrons are detected angle resolved or angle integrated. In the angle resolved case, circular dichroism already occurs in dipole approximation. By measurement of the angle integrated photocurrent, in contrast, circular dichroism can only be explained by second order terms. Compared to the leading dipole transition term, the second order terms scale with the ratio of radius of the light absorbing orbital to the wavelength of light. Using uv-light, a scaling factor below 1% is expected.

Aerosol particles consisting of binaphthalene derivatives are used for the first experimental proof of circular dichroism in photoemission on chiral compounds. A new apparatus is set up including a source for chiral aerosols and a photoemission chamber, where the particles are charged by irradiation with right or left circularly polarized uv-light. The charge of the particles is measured with a high sensitivity electrometer. This quantity is related to the total photoelectric activity. The measured asymmetries are found to be in the range of 2%. The uncertainty of the measurement is about 0.1%. It is checked that the measured asymmetry reverses its sign when the generated particles consist of the mirror-isomer. This is a clear confirmation that the observed circular dichroism is due to the chirality of the molecules and not the result of an intrinsic asymmetry in the detection system.

Further experiments have been carried out with particles consisting of amino acids, the basic units of the proteins. It is found that the photoelectric activity is highest for particles of amino acids containing aromatic side chains. Asymmetries close to 1%

are obtained for tyrosine particles and up to 2% for particles consisting of phenylalanine. Furthermore, the measured asymmetries decrease with particle size. This result is surprising, because it was not expected that particle properties, such as the particle diameter, affect the dichroism, which is a consequence of molecular chirality. However, dichroism spectra in photoabsorption on tyrosine show strong differences depending on the embedding matrix. While the molecules in a solution exhibit only weak dichroism, the molecules embedded in a crystalline matrix show a strong dichroism. This difference is attributed to the interaction of neighbor molecules in a crystal. Therefore, the size dependence of the circular dichroism in photoemission can be explained by a reduced crystalline order in ultrafine organic particles.
