

生命ホモキラリティーの起源と 宇宙空間の円偏光放射

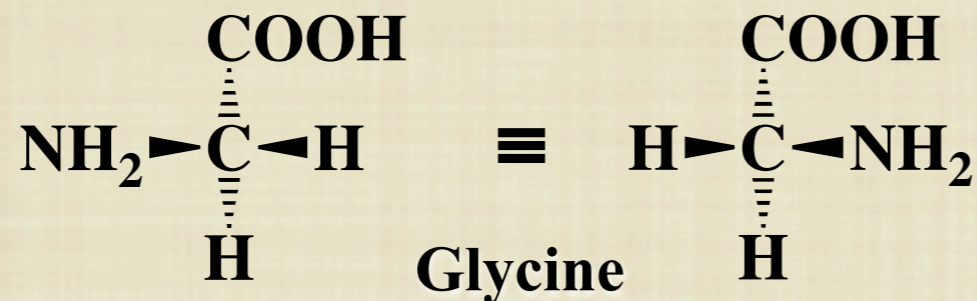
NTT マイクロシステム研
高橋 淳一

CPSセミナー

2010年8月11日 神戸大学惑星科学研究センター

生体分子のキラリティー

- α -(H)アミノ酸 水素H, カルボキシル基COOH, アミノ基NH₂, およびアミノ酸を特徴付ける炭化水素基 (OH, COOH, Sを含む) Rが, 炭素Cを中心 (不斉中心) に四面体構造を形成して結合。

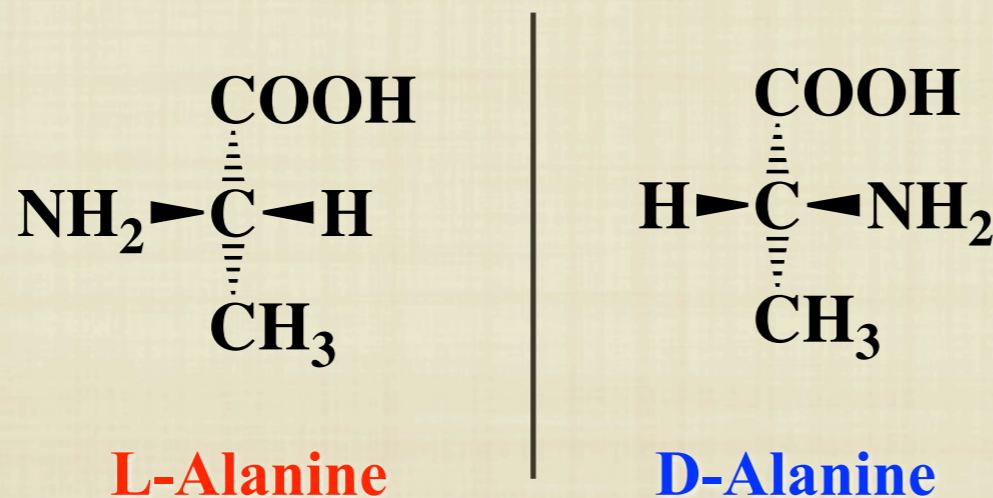


鏡像対称操作によっても
元の分子と相同

キラルではない

鏡像対称操作により元の分子とは重ならない

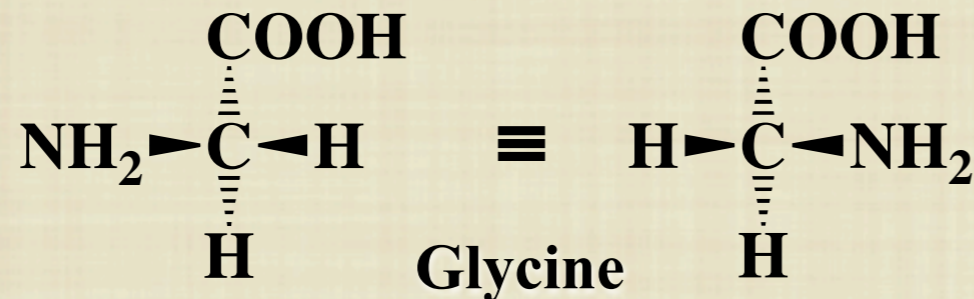
キラルである



- 無生物的に (原料や触媒などに生体由来の物質を使用せずに) 合成されたアミノ酸はラセミ体 (L体とD体が等量) となる。

生体分子のキラリティー

- α -(H)アミノ酸 水素H, カルボキシル基COOH, アミノ基NH₂, およびアミノ酸を特徴付ける炭化水素基 (OH, COOH, Sを含む) Rが, 炭素Cを中心 (不斉中心) に四面体構造を形成して結合。

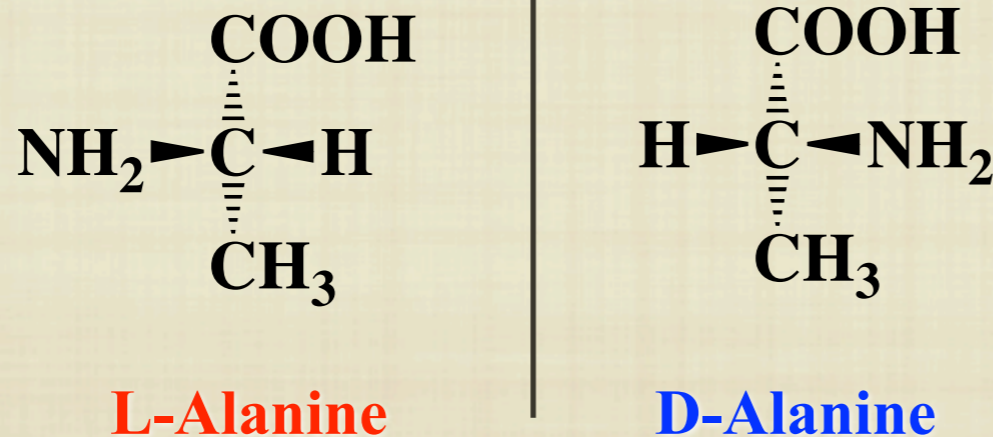


鏡像対称操作によっても
元の分子と相同

キラルではない

鏡像対称操作により元の分子とは重ならない

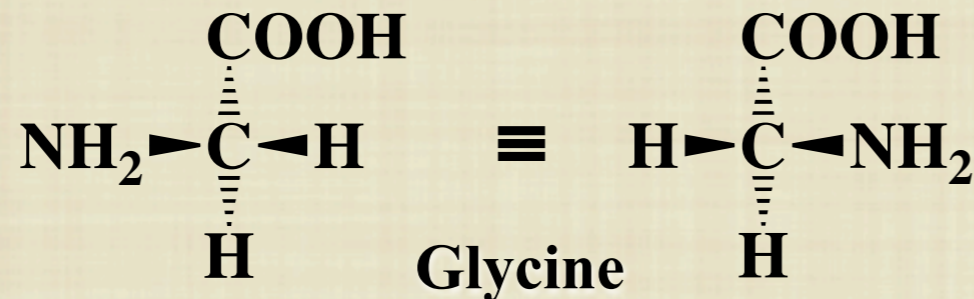
キラルである



- 無生物的に (原料や触媒などに生体由来の物質を使用せずに) 合成されたアミノ酸はラセミ体 (L体とD体が等量) となる。

生体分子のキラリティー

- α -(H)アミノ酸 水素H, カルボキシル基COOH, アミノ基NH₂, およびアミノ酸を特徴付ける炭化水素基 (OH, COOH, Sを含む) Rが, 炭素Cを中心 (不斉中心) に四面体構造を形成して結合。

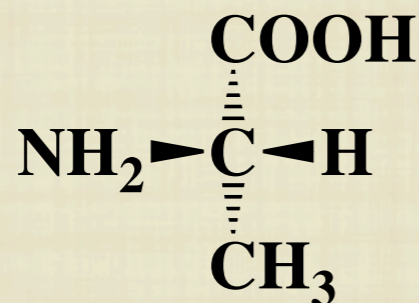


鏡像対称操作によっても
元の分子と相同

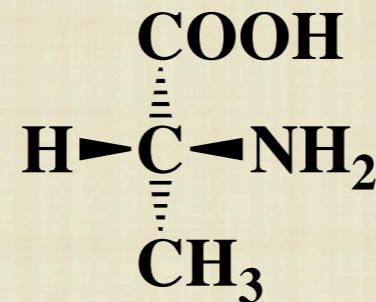
キラルではない

鏡像対称操作により元の分子とは重ならない

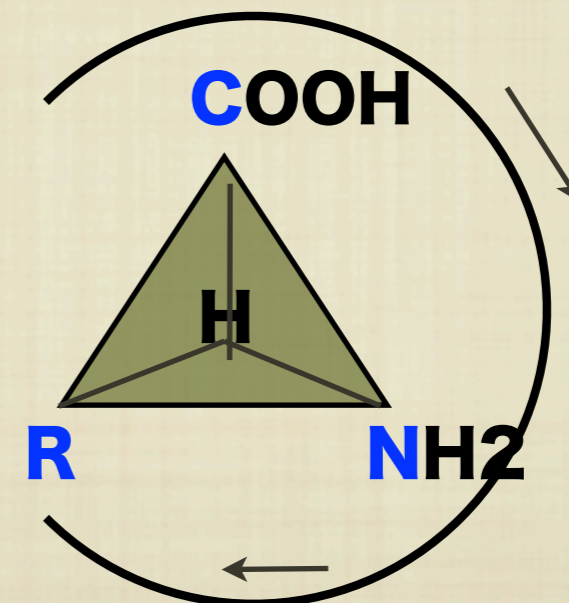
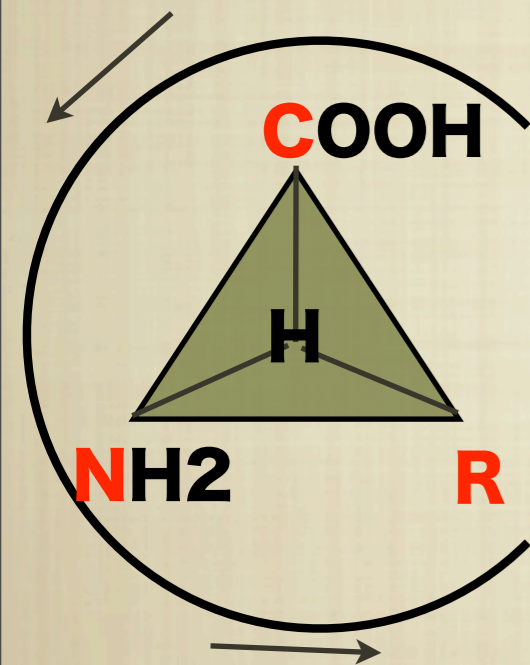
キラルである



L-Alanine



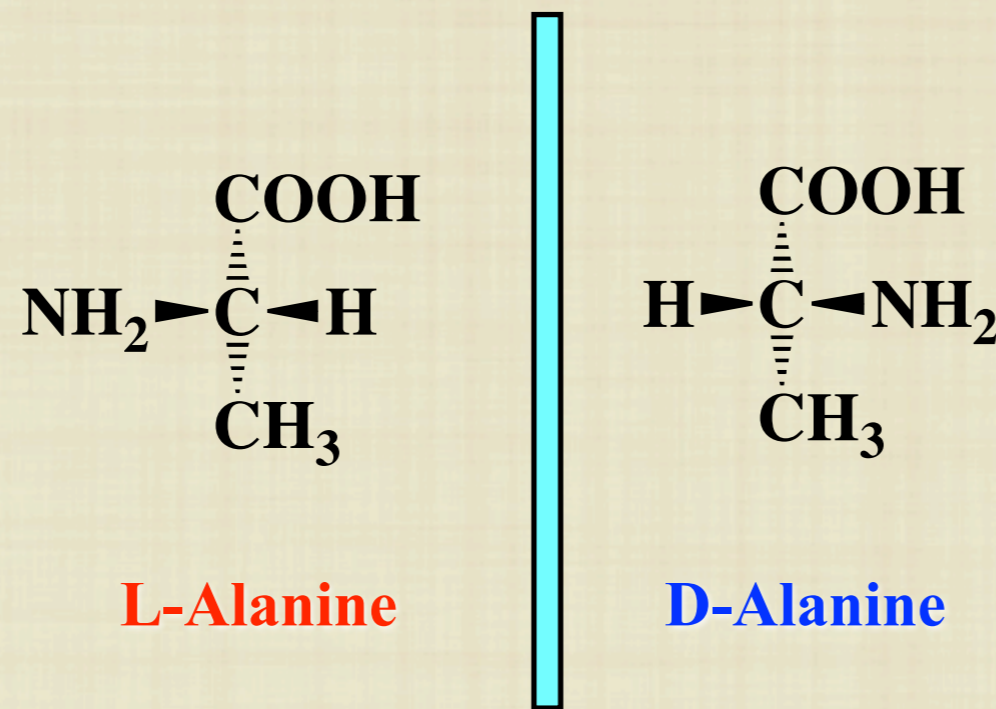
D-Alanine



- 無生物的に (原料や触媒などに生体由来の物質を使用せずに) 合成されたアミノ酸はラセミ体 (L体とD体が等量) となる。

ホモキラリティー（不斉）の起源

地球上生体分子における光学活性体比の偏り
(**L**-アミノ酸 / **D**-糖優位)

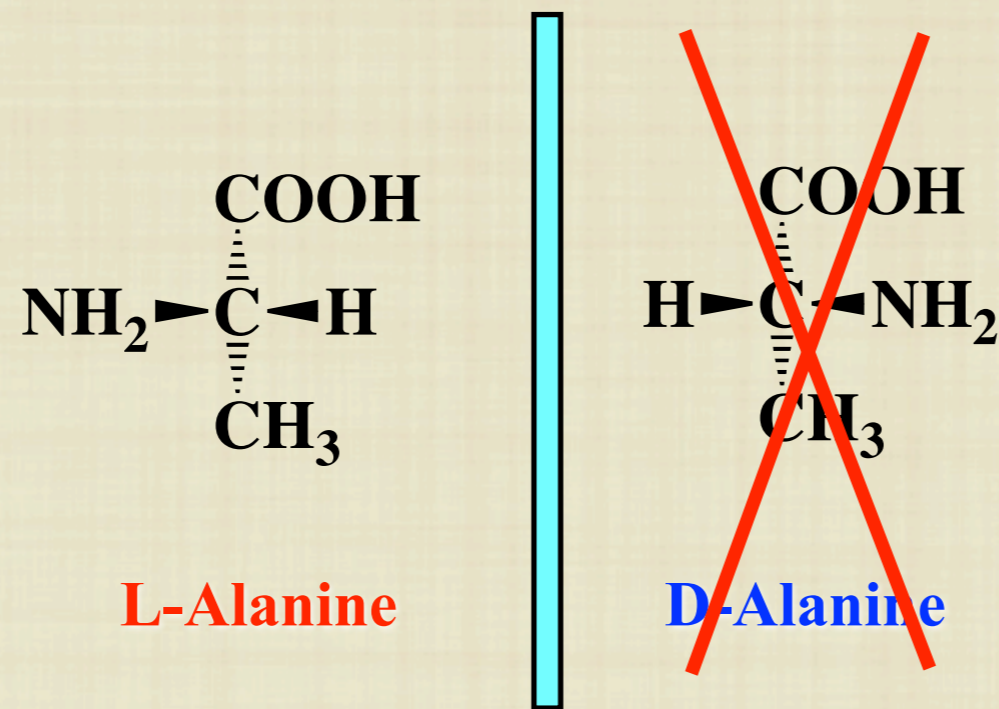


鏡像対称な分子においても、原子分子レベルでの物理現象は同じ（対称性は保たれる）はず

ではなぜ、アミノ酸や糖では光学異性体比に偏りが生じたのか？

ホモキラリティー（不斉）の起源

地球上生体分子における光学活性体比の偏り
(**L**-アミノ酸 / **D**-糖優位)



鏡像対称な分子においても、原子分子レベルでの物理現象は同じ（対称性は保たれる）はず

ではなぜ、アミノ酸や糖では光学異性体比に偏りが生じたのか？

不斉の起源に対する仮説

外因説

- **地球環境における不斉発現環境** (Terrestrial Scenario)
選択吸着表面、大気散乱光 etc. → **偶然説**
- **宇宙環境における不斉エネルギー源** (Cosmic Scenario)
 - 円偏光光子線 電磁相互作用 → **偶然説**
 - スピン偏極電子線 荷電弱カレント (弱い (W) 相互作用) → **必然説**

内因説

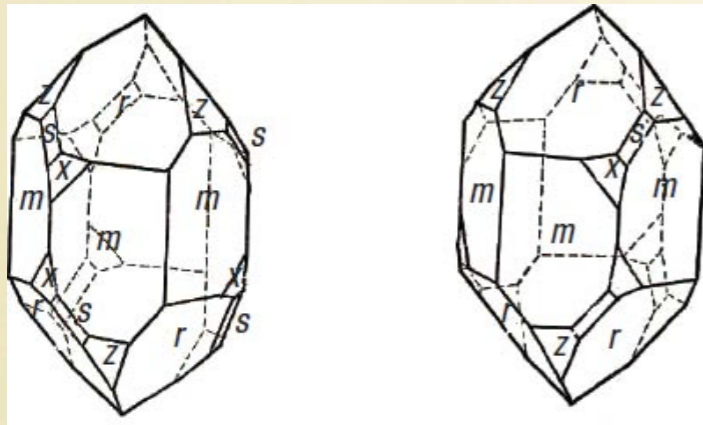
- **光学異性体間の固有エネルギー差** (Intrinsic Scenario)
パリティ非保存による対称性の破れ
中性弱カレント (弱い (Z) 相互作用) → **必然説**

Terrestrial Scenario

地球環境における不斉発現環境

- 選択吸着表面

結晶面方位により、光学異性体間に吸着特性の差。



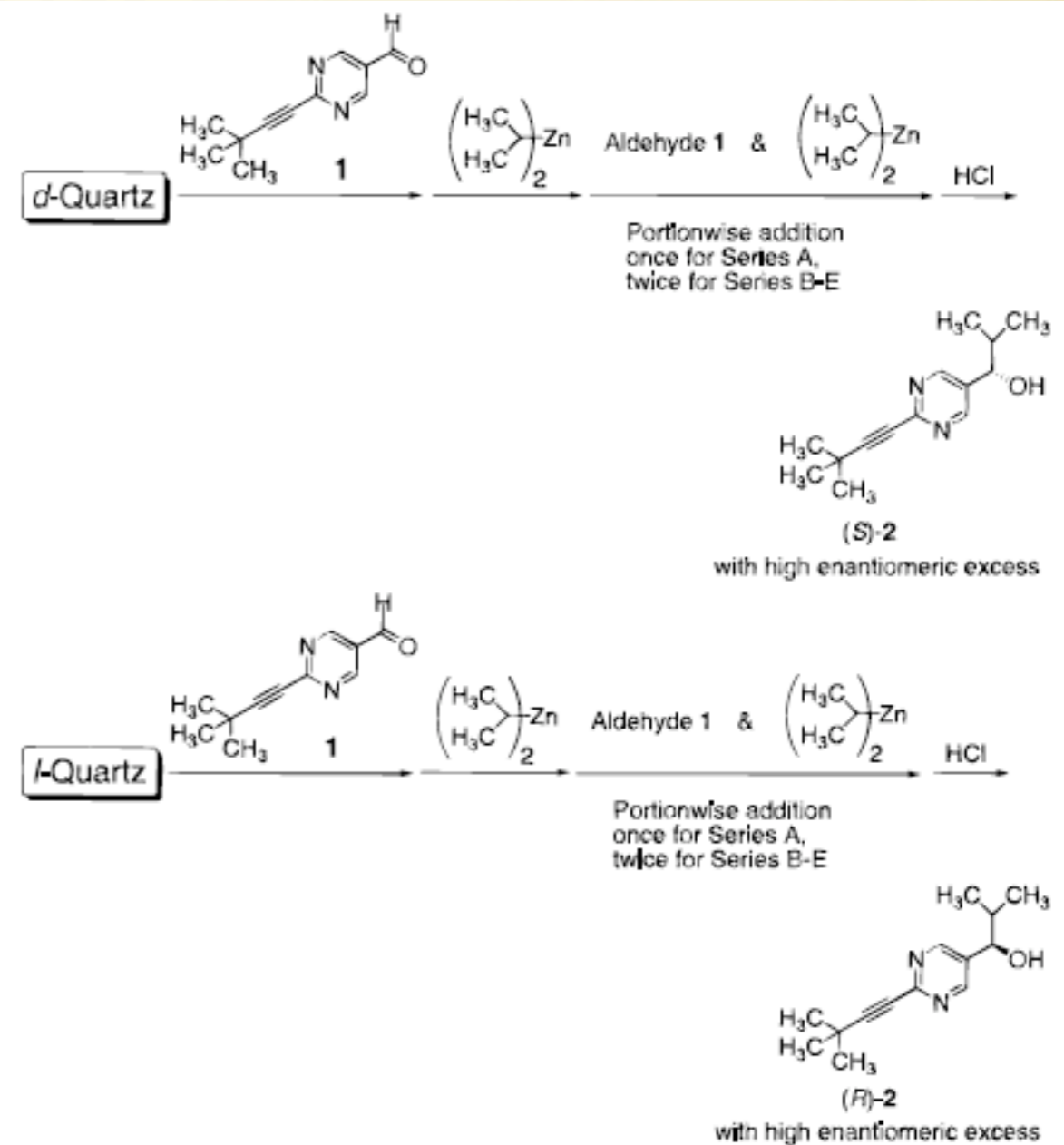
左水晶

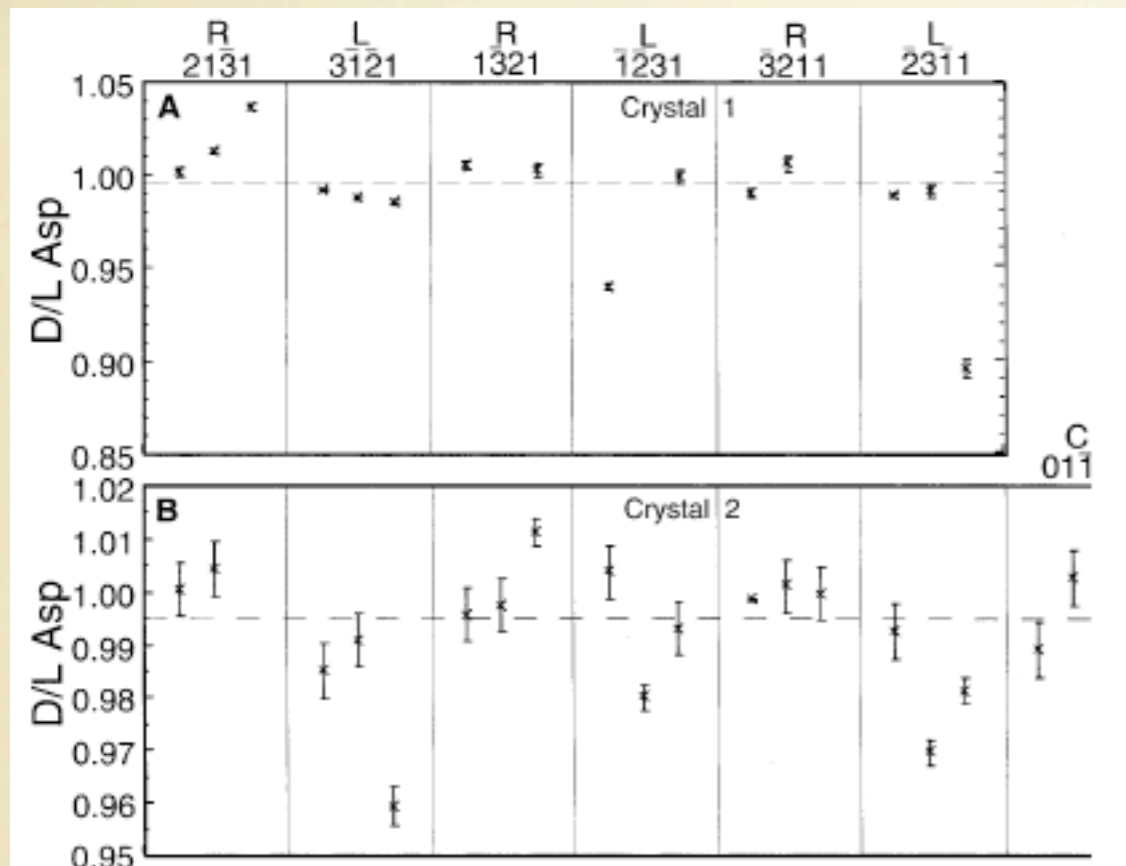
右水晶

”d- and l-quartz-promoted highly enantioselective synthesis of a chiral organic compound”

Soai, K. et al. J.Am.Chem.Soc. Vol.121, p.11235 (1999)

- 太陽光およびその大気散乱光
地球磁気により円偏光発生？

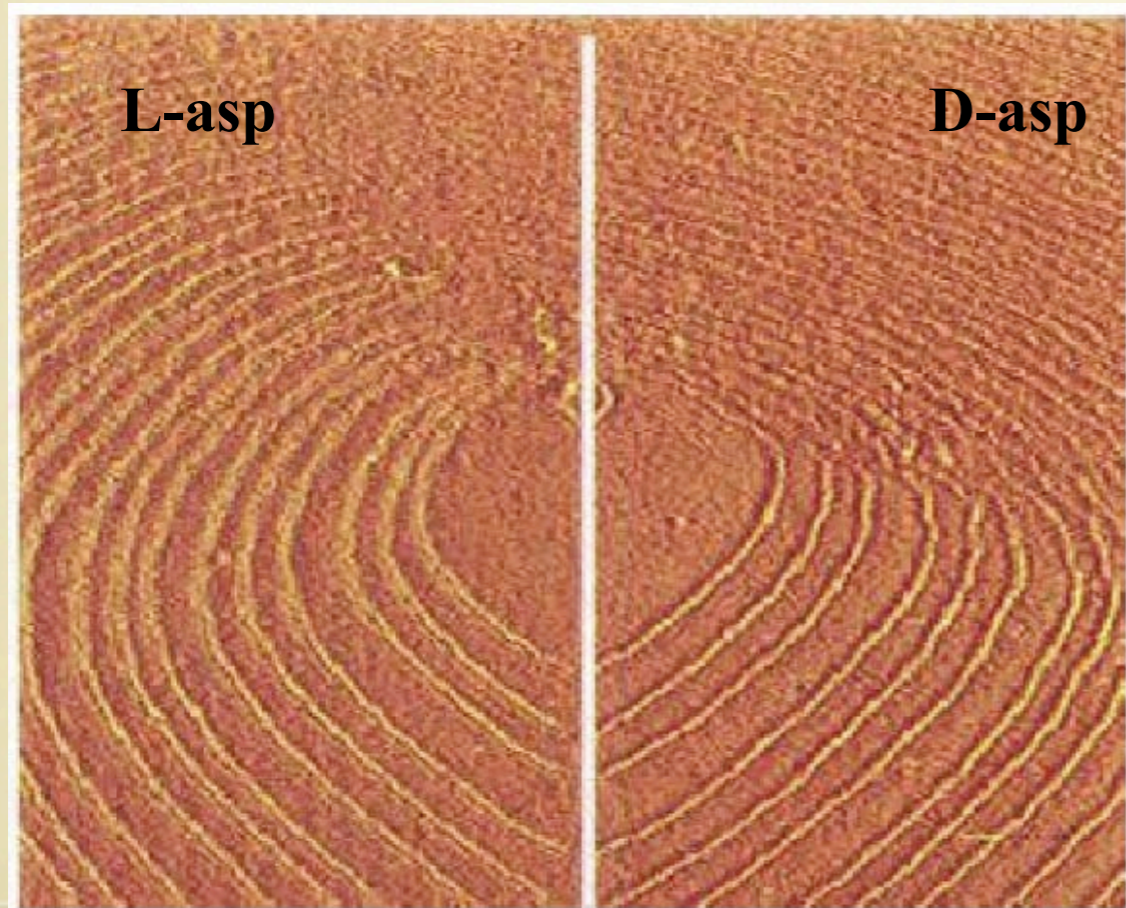




方解石結晶面への吸着特性に 光学異性体間の差を観測

”Selective adsorption of L- and D-amino acids
on calcite: Implications for biochemical
homochirality”

Hazen R. M. et al. Proc. Natl. Acad. Sci. Vol.89
p.5487 (2001).

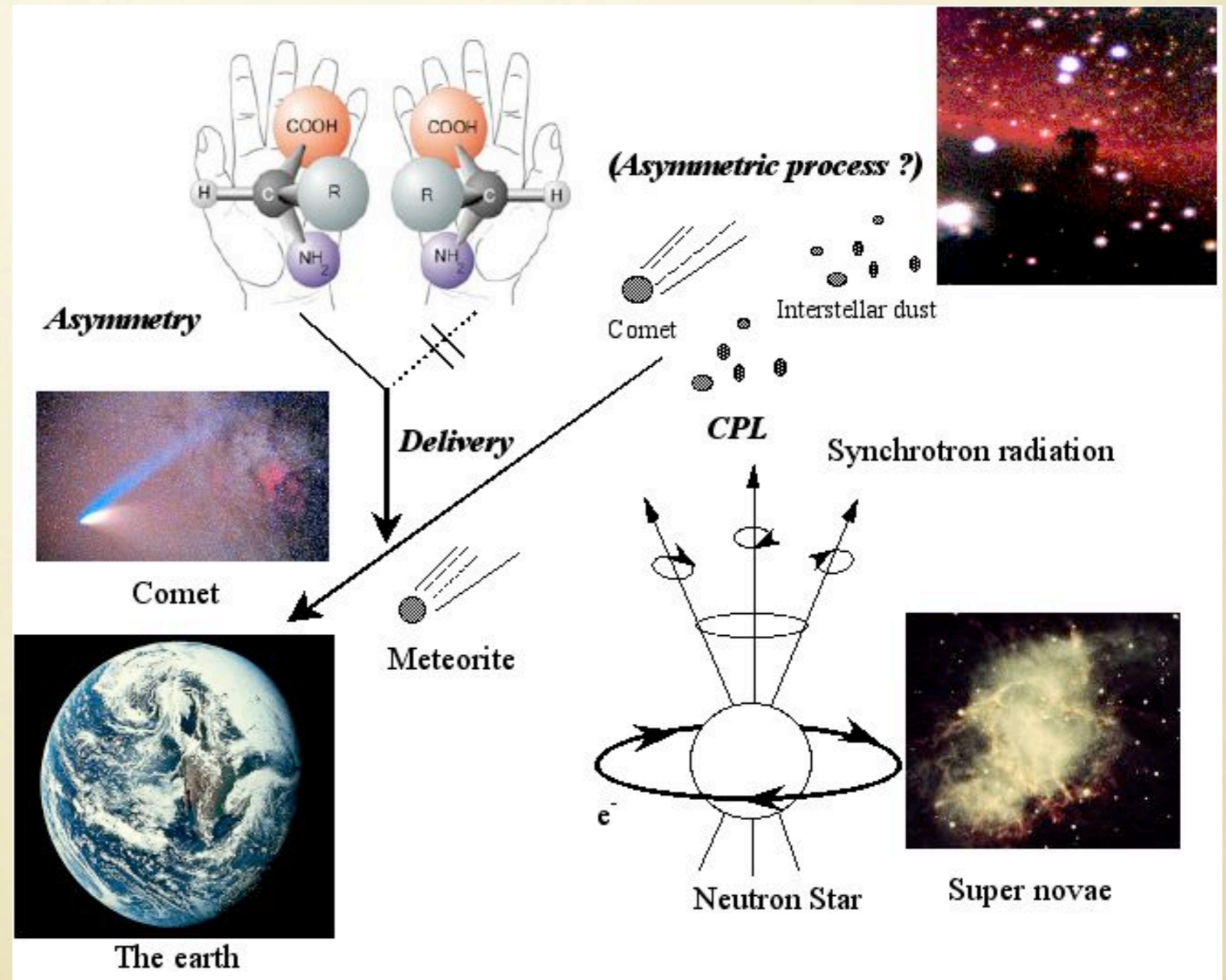


方解石結晶面への液相成長パ ターンに光学異性体間の差を 観測

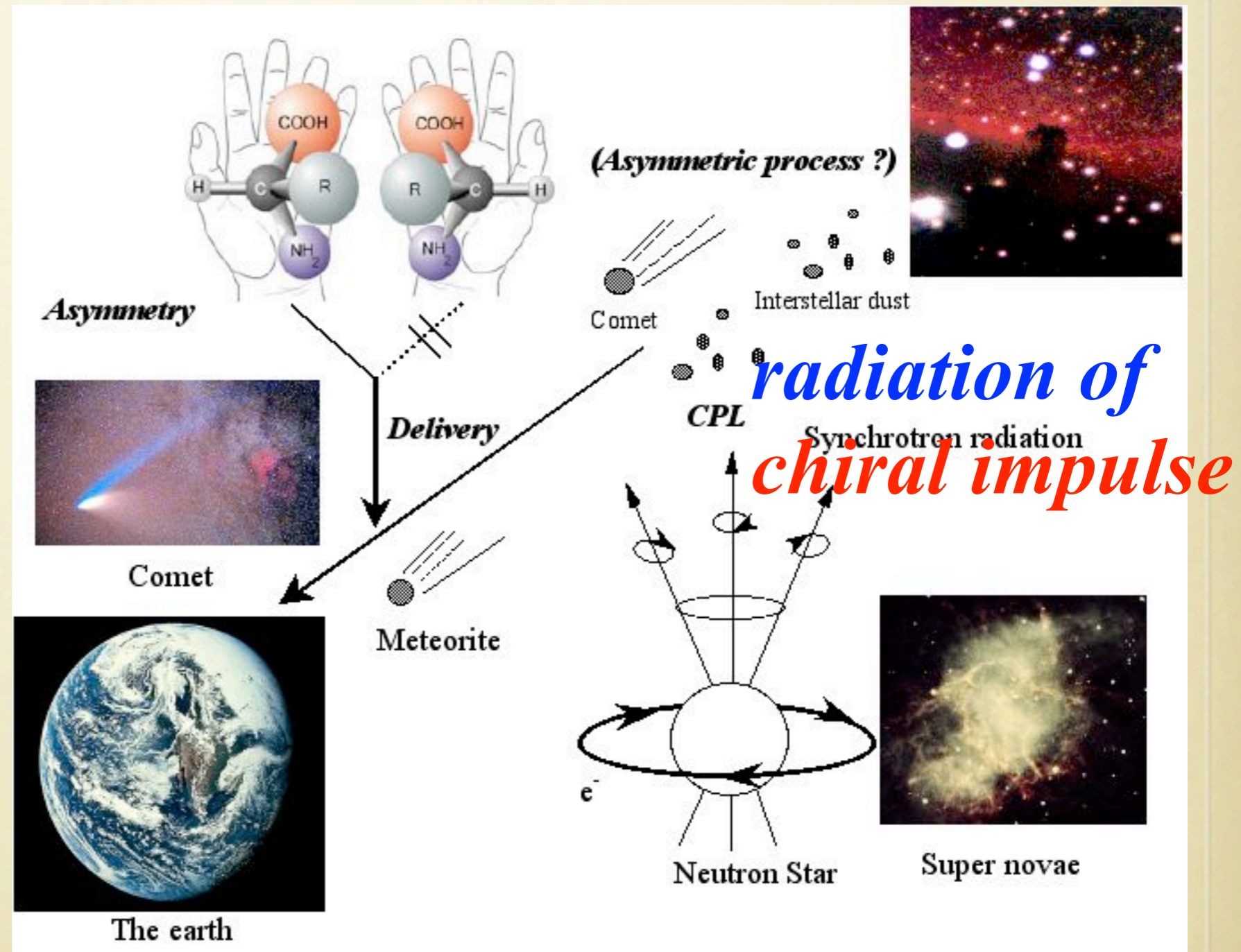
”Formation of chiral morphologies through
selective binding of amino acids to calcite
surface steps”

Orme, C. A. et al. Nature Vol.411, p.775 (2001).

Cosmic Scenario

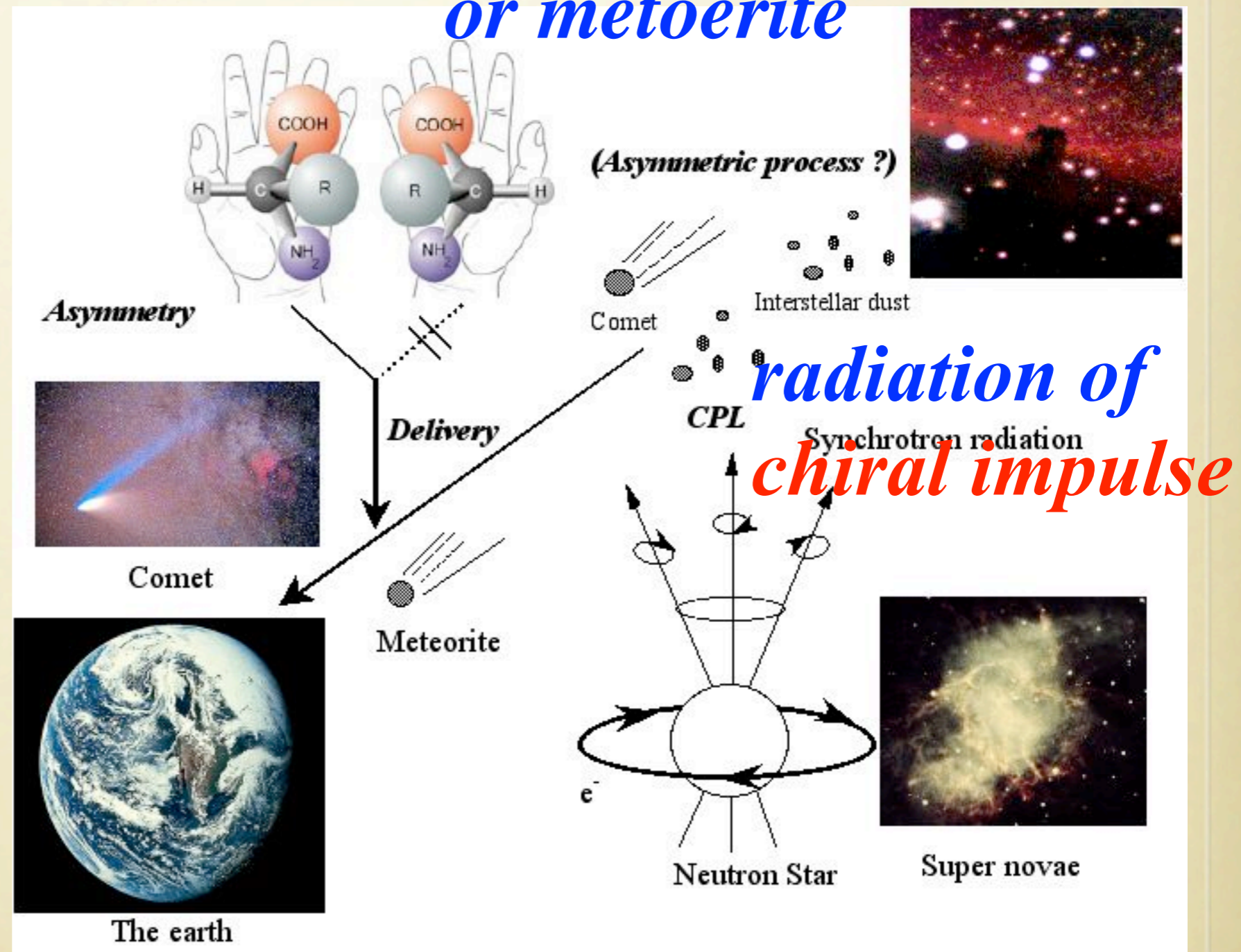


Cosmic Scenario



Cosmic Scenario

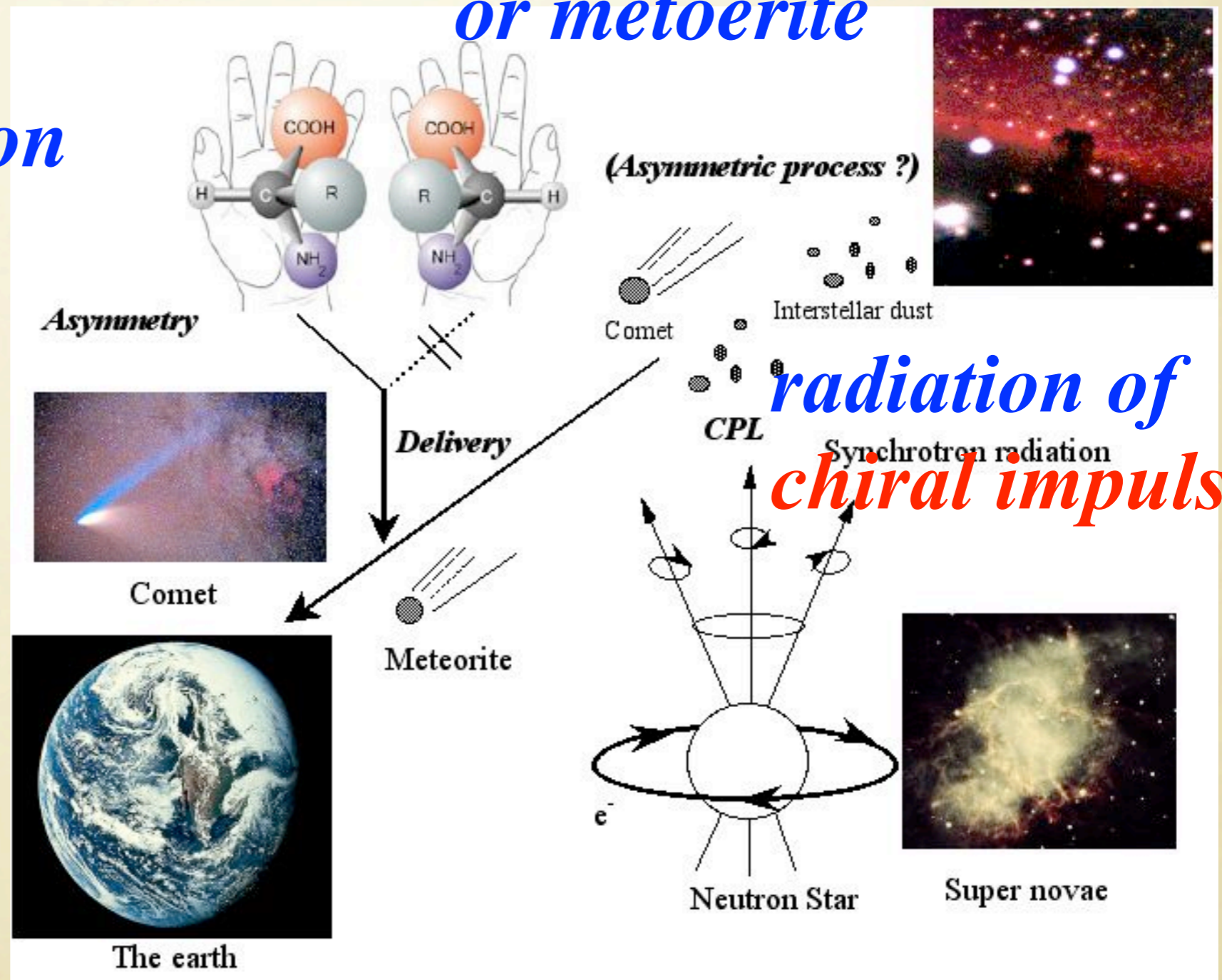
*asymmetric chemical
process on comet
or meteorite*



Cosmic Scenario

preferential synthesis or selective decomposition

asymmetric chemical process on comet or meteorite

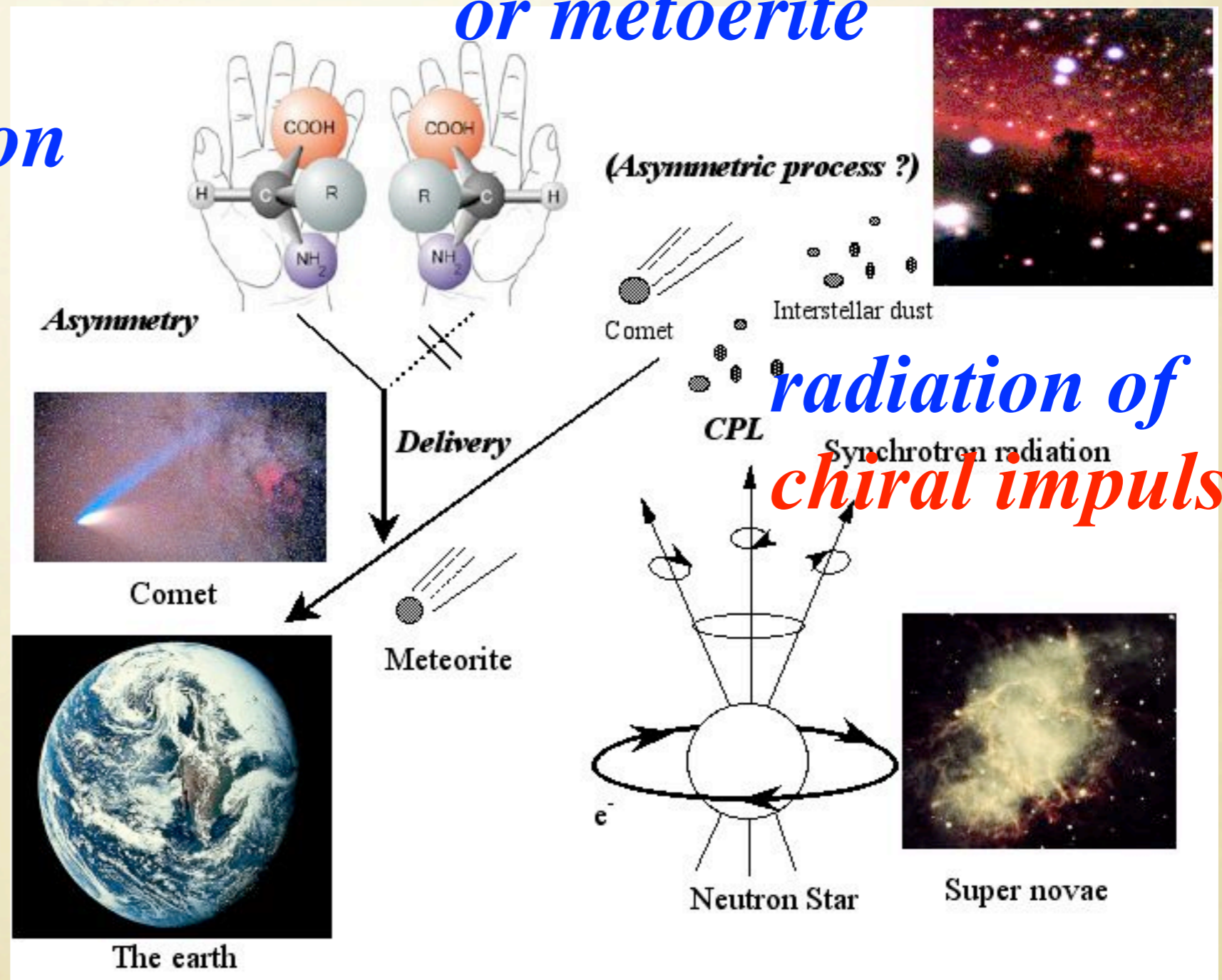


Cosmic Scenario

preferential synthesis or selective decomposition

asymmetric chemical process on comet or meteorite

delivery of chiral seeds to the earth



Cosmic Scenario

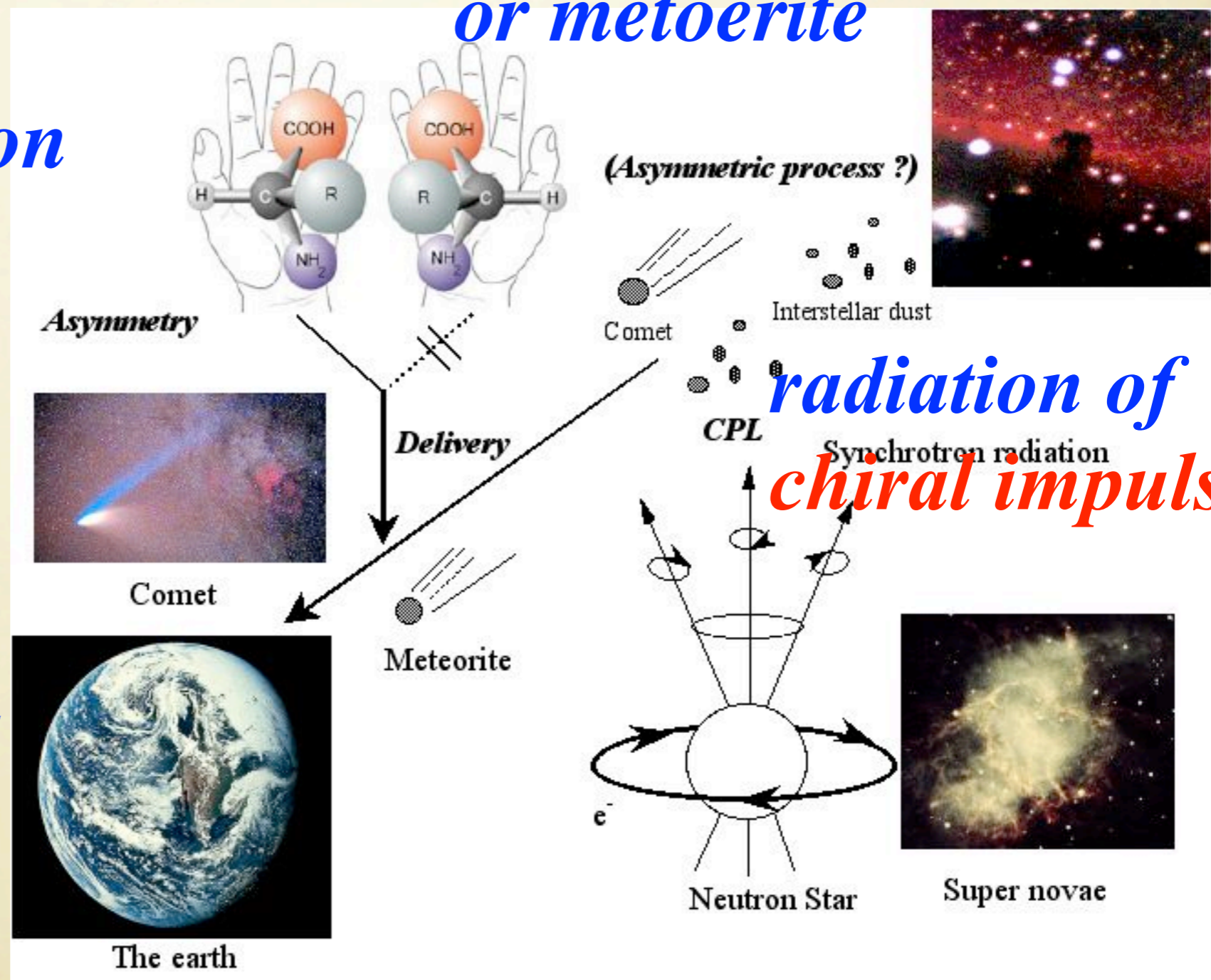
preferential synthesis or selective decomposition

asymmetric chemical process on comet or meteorite

delivery of chiral seeds to the earth

radiation of chiral impulse

accumulation and enhancement of chiral purification

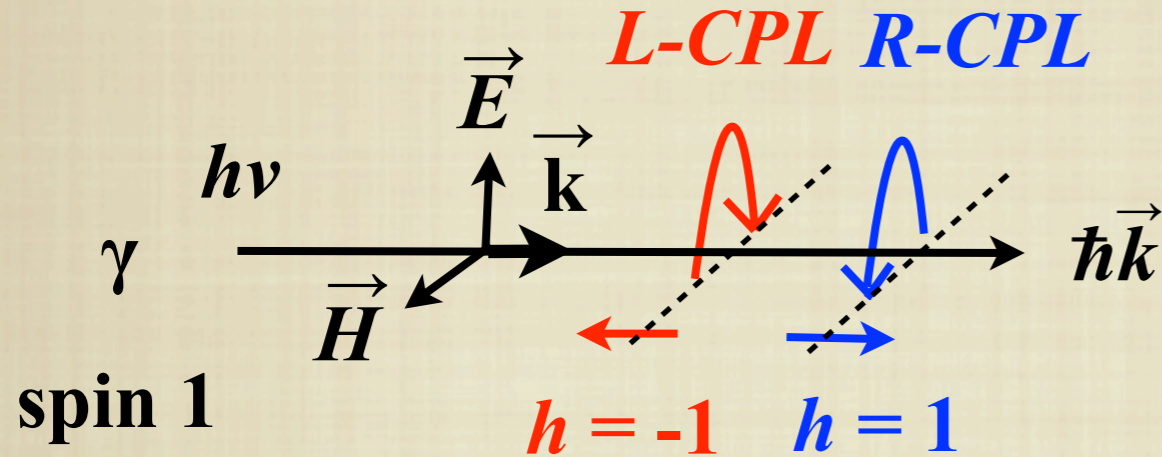


Chiral Impulse

- 偏極量子ビーム -

円偏光光子線

(らせん巻き方向の定義)

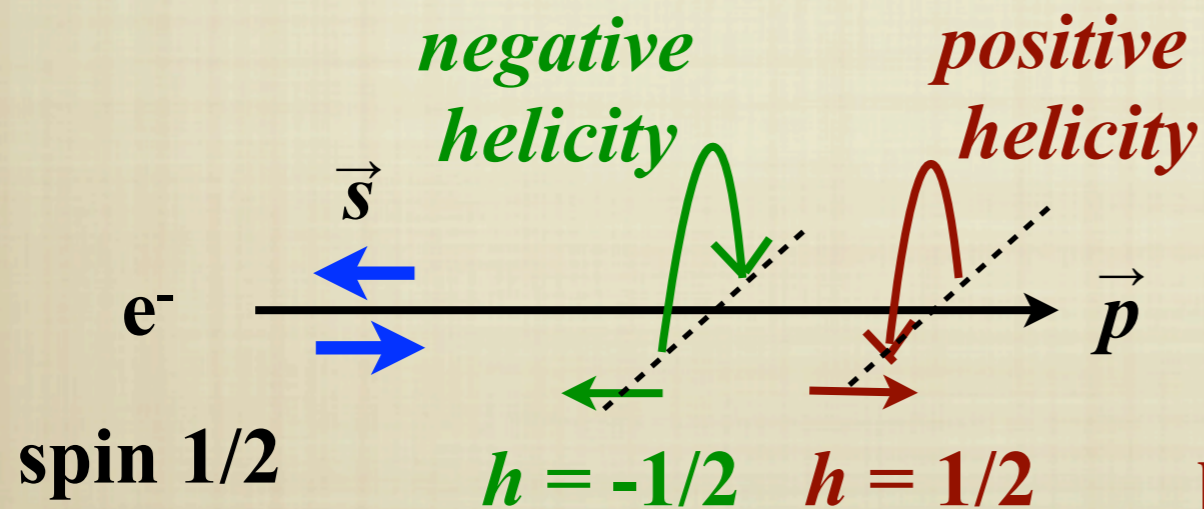


Helicity

$$h = \vec{s} \cdot \vec{p} / |\vec{p}|$$

left-handed (**negative** helicity)
right-handed (**positive** helicity)

スピン偏極電子線



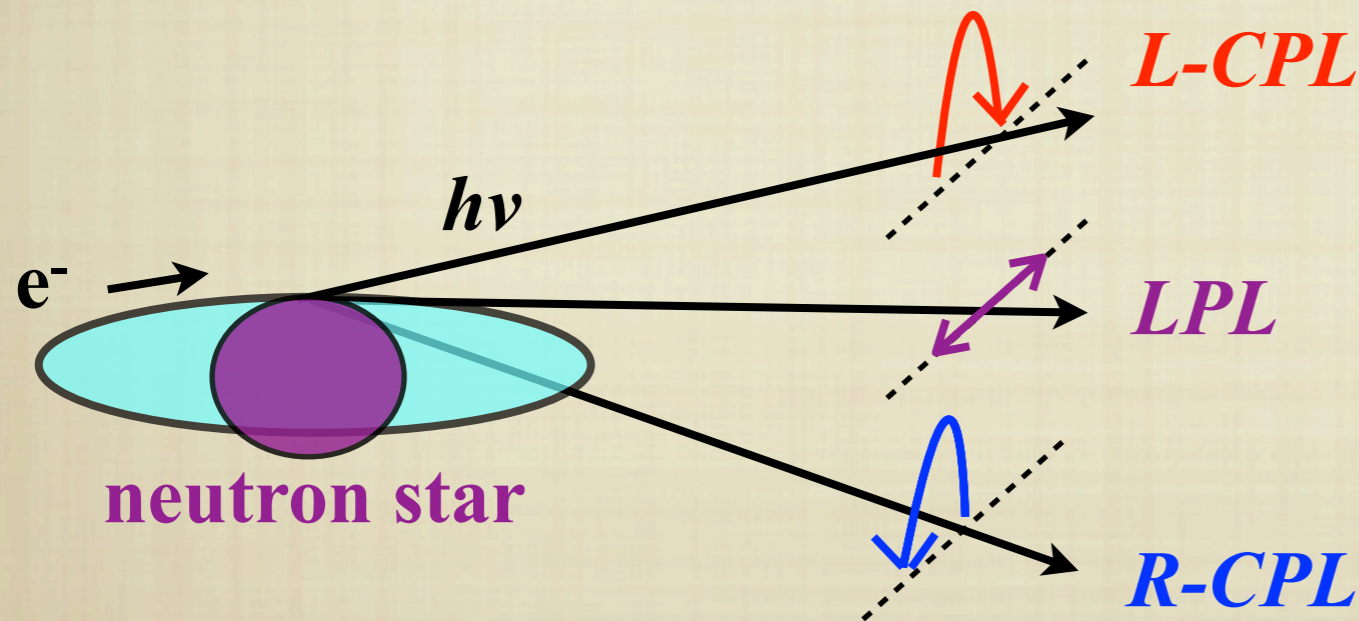
positive helicity (**right-handed**)
negative helicity (**left-handed**)

円偏光光子

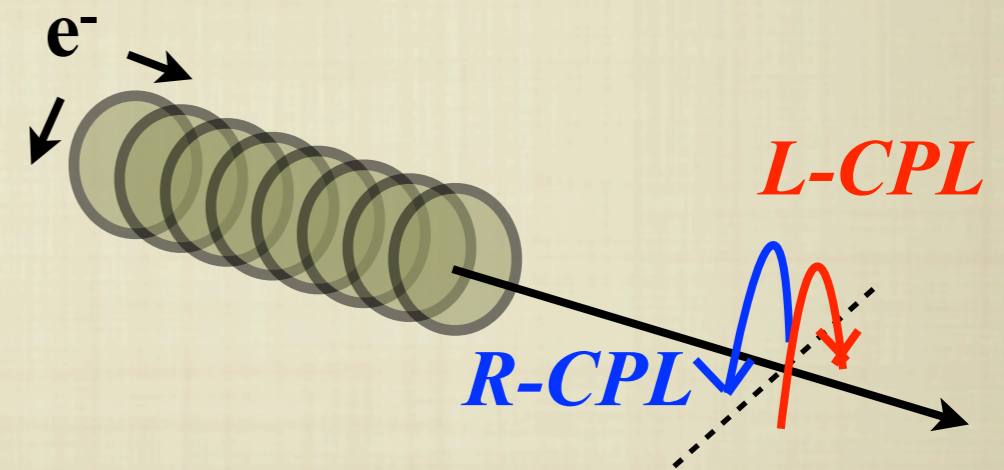
(発生) Synchrotron放射、非対称散乱、Mie散乱 電磁相互作用
 (物質との相互作用) 電気および磁気双極子両方の励起 電磁相互作用

• 円偏光光子線源の例

中性子星や白色矮星の強磁場捕獲電子からのシンクロトロン放射光
 高密度星間雲における星形成領域からの散乱光 (観測報告あり)
 惑星や彗星高層大気の Rydberg Matter 放出光



synchrotron radiation
 (both **positive** and **negative** helicity)

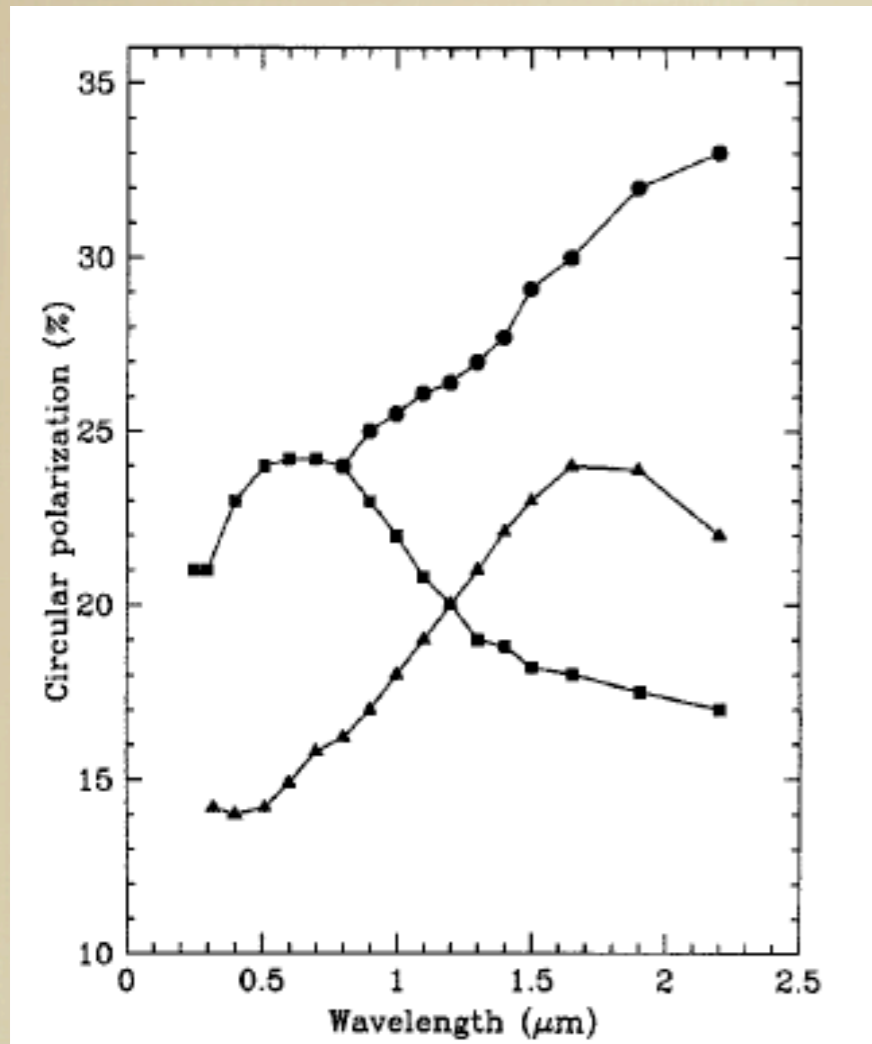
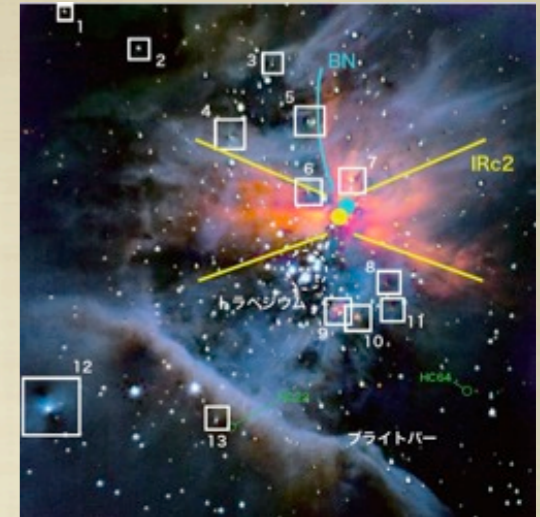


helical undulator

宇宙での円偏光の観測

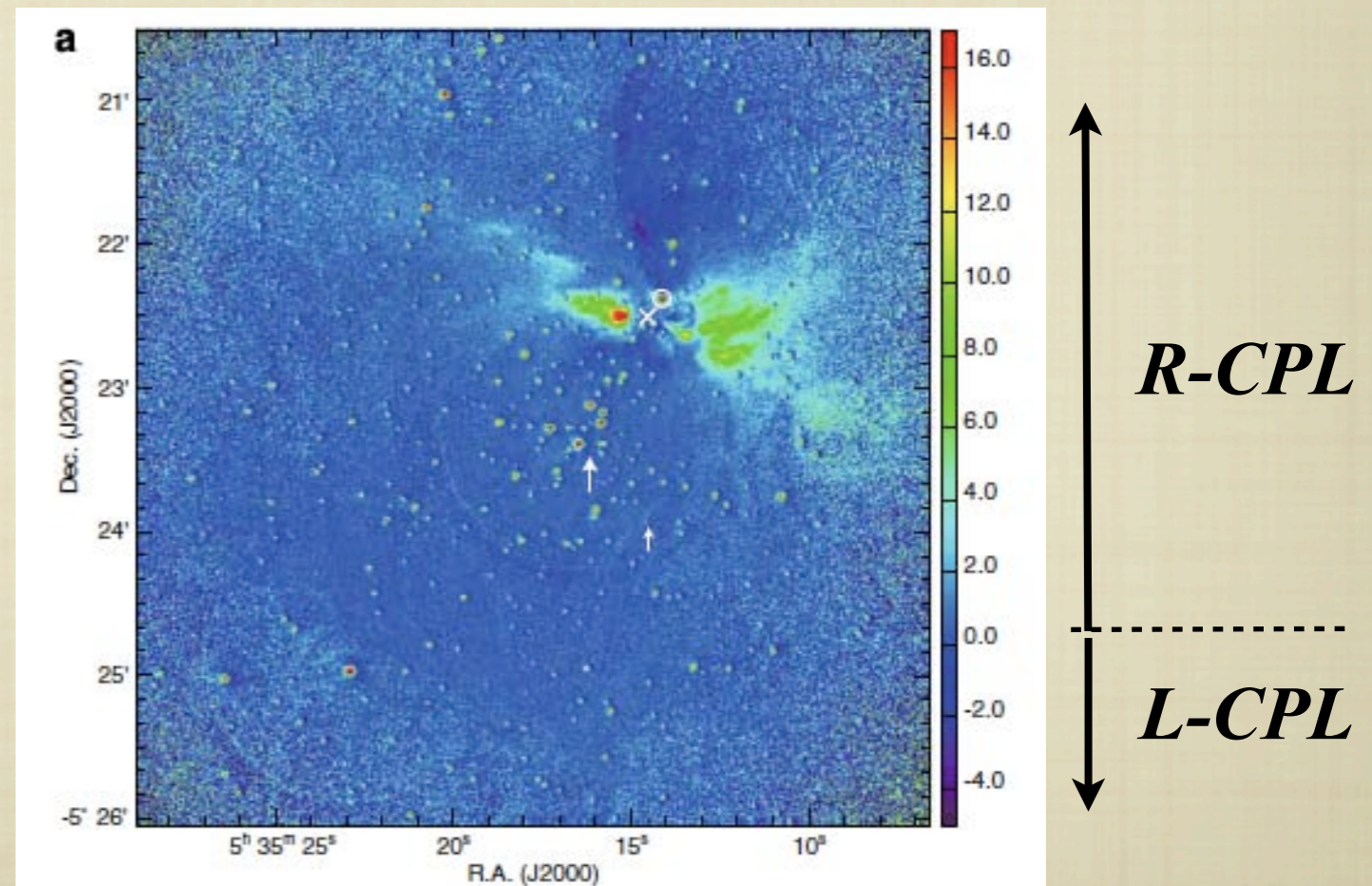
星形成領域からの赤外領域円偏光の観測 (生体分子ホモキラリティーへの意義)

”Circular polarization in star-formation regions: Implications for biomolecular homochirality”
Bailey, J. et al. Science 281, 672–674 (1998)



高密度星間雲 (オリオン大質量星形成中心領域) からの円偏光散乱光

Fukue, T. et al. Orig. Life Evol. Biosph. Vol.40 p.335 (2010)



circular polarization (%) in the Ks band (2.14 μm)

不斉反応誘起・制御のための要件

不斉反応（不斉分解 or 不斉合成）の誘起には

光源 分子の吸収帯（紫外～軟X線領域）にスペクトルを持つ。

偏光特性（円偏光成分）を持つ。

分子 吸収帯で左右円偏光を非対称的に吸収する。

円二色性（左右円偏光の吸収差）スペクトルが測定されている。

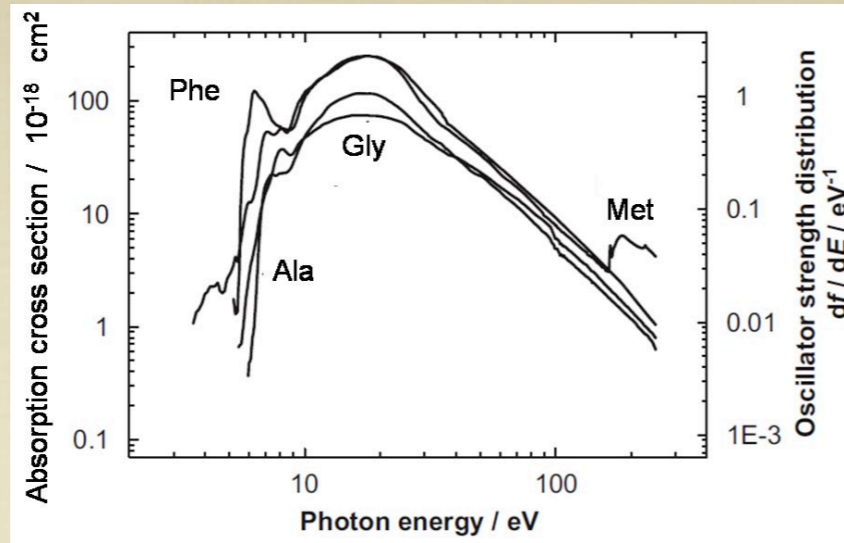
円二色性と旋光強度

$$\text{旋光強度 } R_{ij} = \frac{(3 \times 10^3 \ln 10) hc}{32 \pi^3 N} \int_{band} \frac{\theta(\lambda)}{\lambda} d\lambda,$$

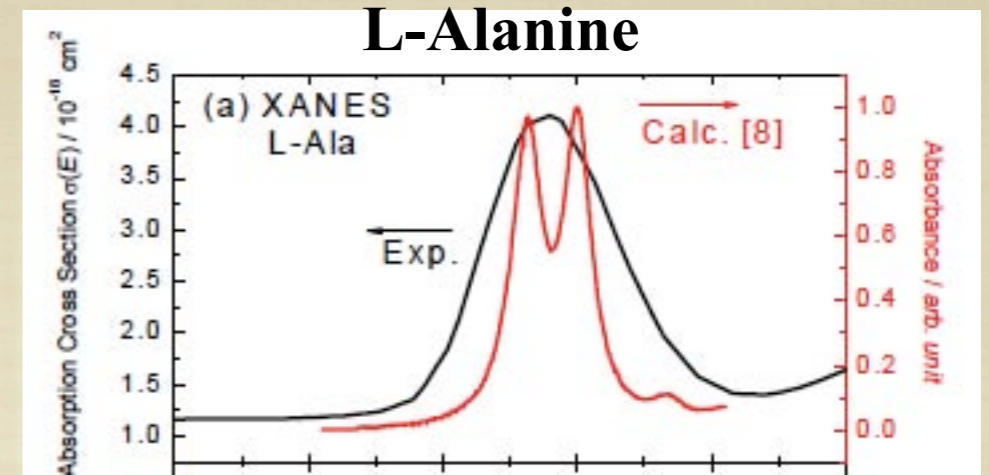
$$\text{円二色性 } \theta(\lambda) \cong 3300 (\epsilon_L - \epsilon_R)$$

$$\text{分子吸光係数: } \epsilon_L, \epsilon_R$$

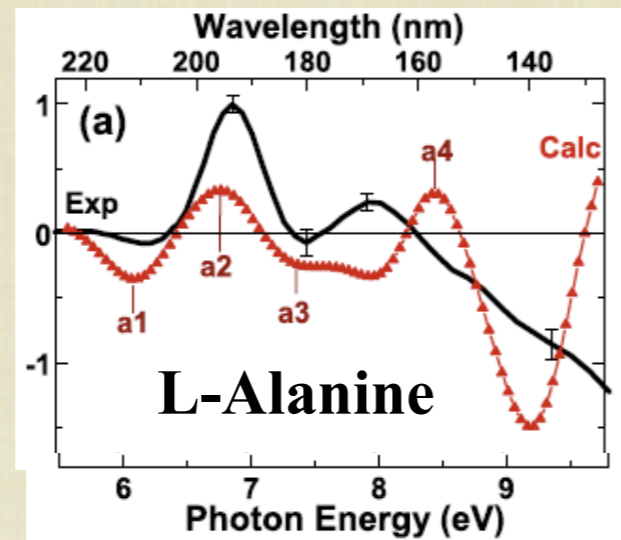
吸収



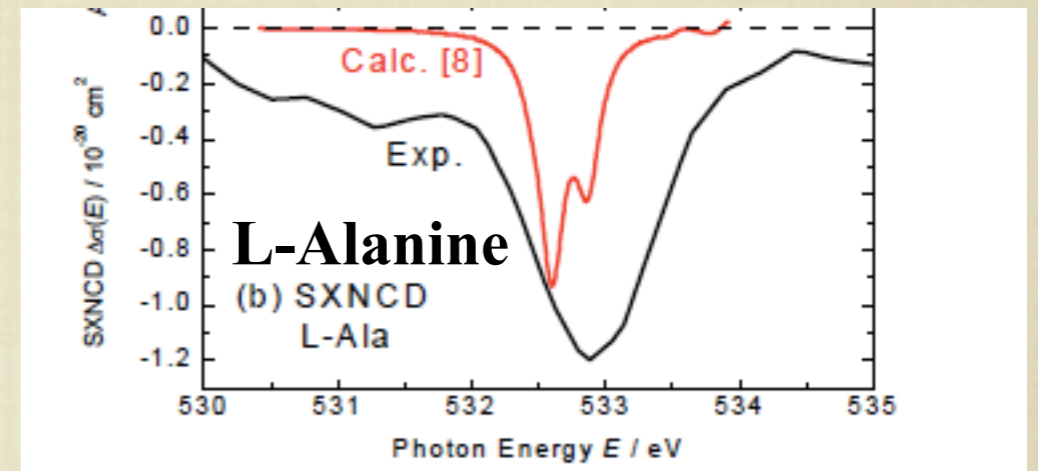
Kamohara, M. et al.
Rad. Phys. Chem.
77, 1153-1155, 2008



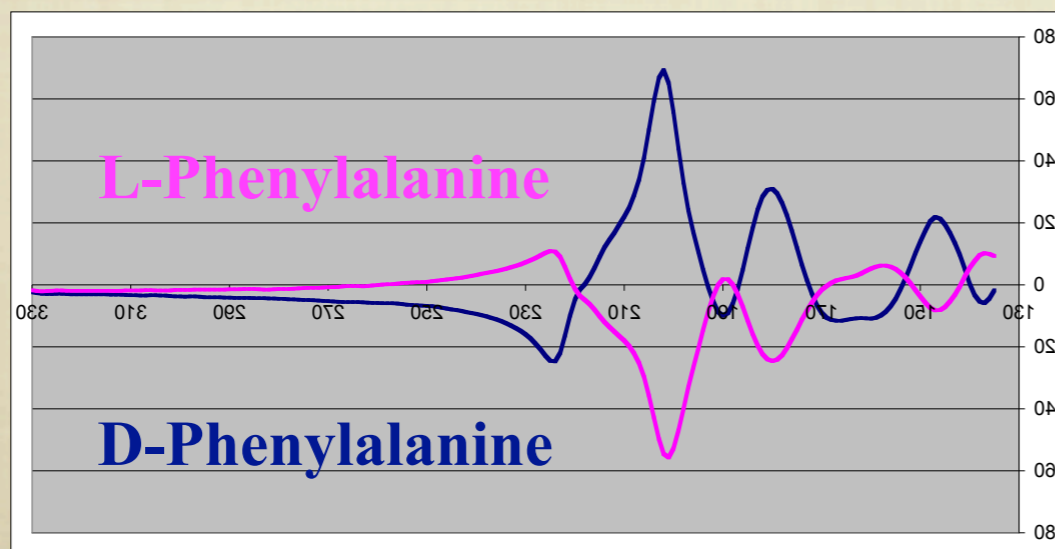
円二色性



Kaneko, F. et al.
J. Phys. Soc. Jpn.
78 (2009) 013001



Izumi, Y. et al.
Journal of Physics: Conference
Series 190 (2009) 012209



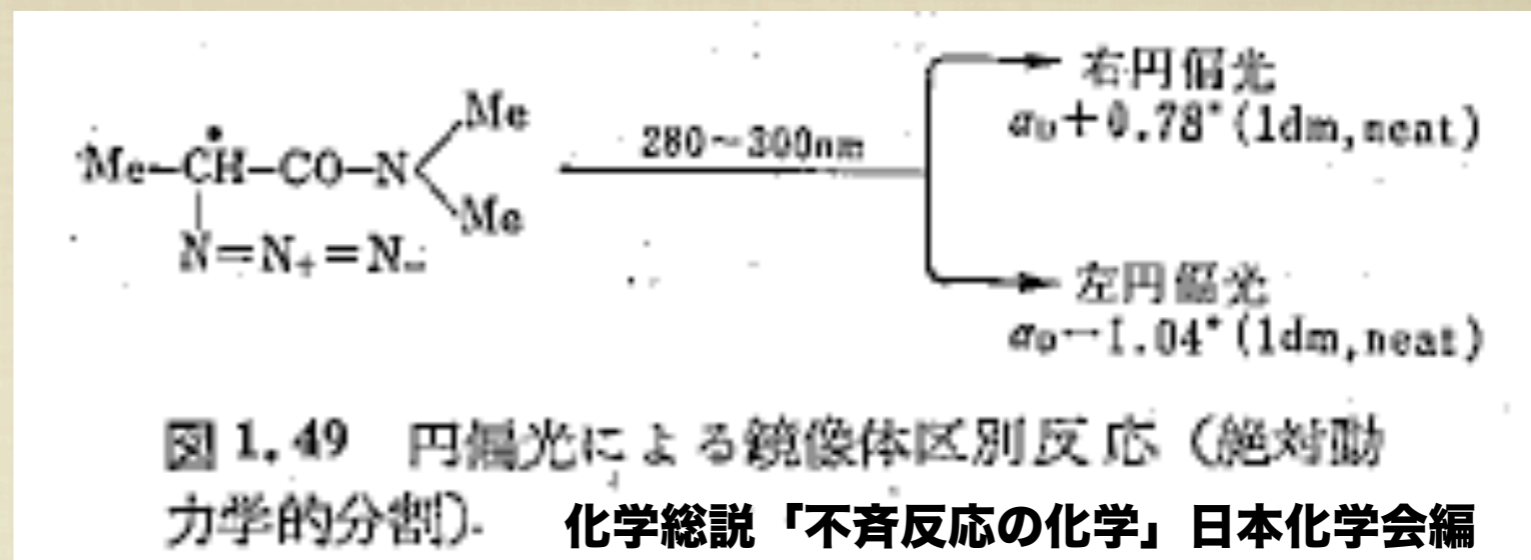
Takahashi, J. et al. unpublished



SR-CD beam line: ASTRID (Denmark)

円偏光照射による不斉分解実験

世界最初の円偏光不斉分解実験
Kuhn (1929)



液相アミノ酸の円偏光不斉分解実験

- DL-Leucine: Flores, J.J. et al. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 3622-3625.
DL-Isovaline: Takano, Y.; et al. Orig. Life Evol. Biosph. 2002, 32, 447-448.
DL-Leucine: Nishino, H.; et al. Org. Lett. 2001, 3, 921-924.

固相アミノ酸の円偏光不斉分解実験

- DL-Leucine: Kodama, Y. et al. Proceedings JSSRR annual meeting (2002).
DL-Leucine: Meierhenrich, U. J. et al. Angew. Chem. Internatl. Edit. 44, 5630-5634, 2005.

スピン偏極電子

(発生) 原子核や中性子の β 崩壊電子 弱い相互作用 (W相互作用)

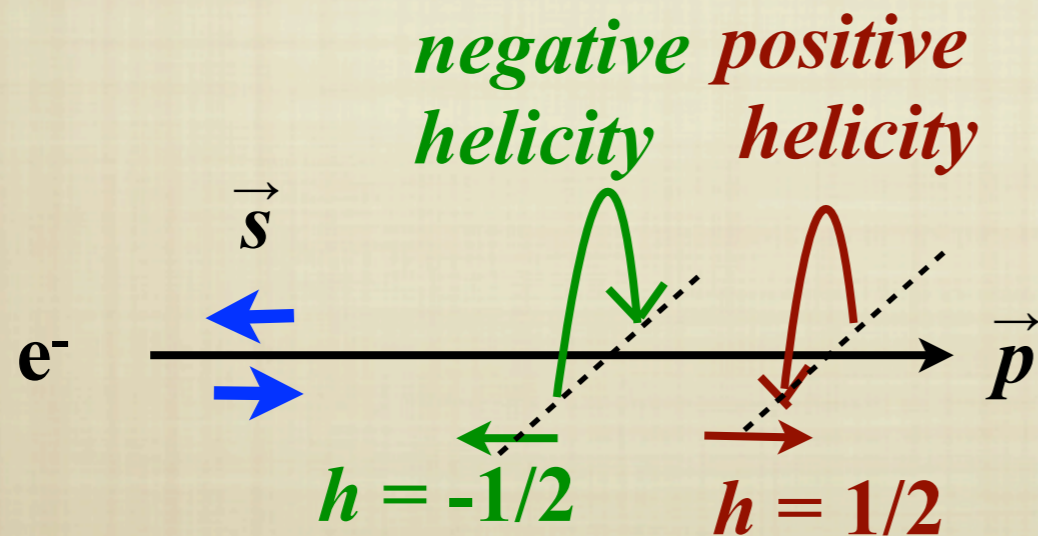
(物質との相互作用) β 崩壊電子と分子内電子との相互作用
スピン軌道結合による波動関数擾乱

• スピン偏極電子線源の例

放射性原子核の崩壊による β -崩壊電子放出 ($n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$)

超新星爆発や中性子 Fireball からの高強度 β -崩壊電子放出

(および反ニュートリノ放出)



β -ray electron
(only **negative** helicity,
left-handed)

スピン偏極電子

(発生) 原子核や中性子の β 崩壊電子 弱い相互作用 (W相互作用)

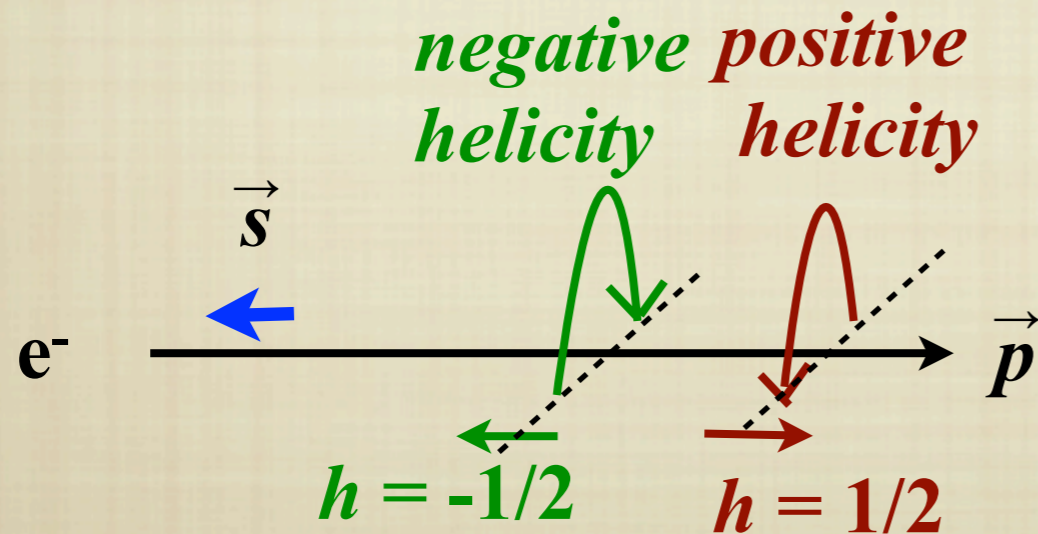
(物質との相互作用) β 崩壊電子と分子内電子との相互作用
スピン軌道結合による波動関数擾乱

• スピン偏極電子線源の例

放射性原子核の崩壊による β -崩壊電子放出 ($n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$)

超新星爆発や中性子 Fireball からの高強度 β -崩壊電子放出

(および反ニュートリノ放出)



β -ray electron
(only **negative** helicity,
left-handed)

スピン偏極電子

(発生) 原子核や中性子の β 崩壊電子 弱い相互作用 (W相互作用)

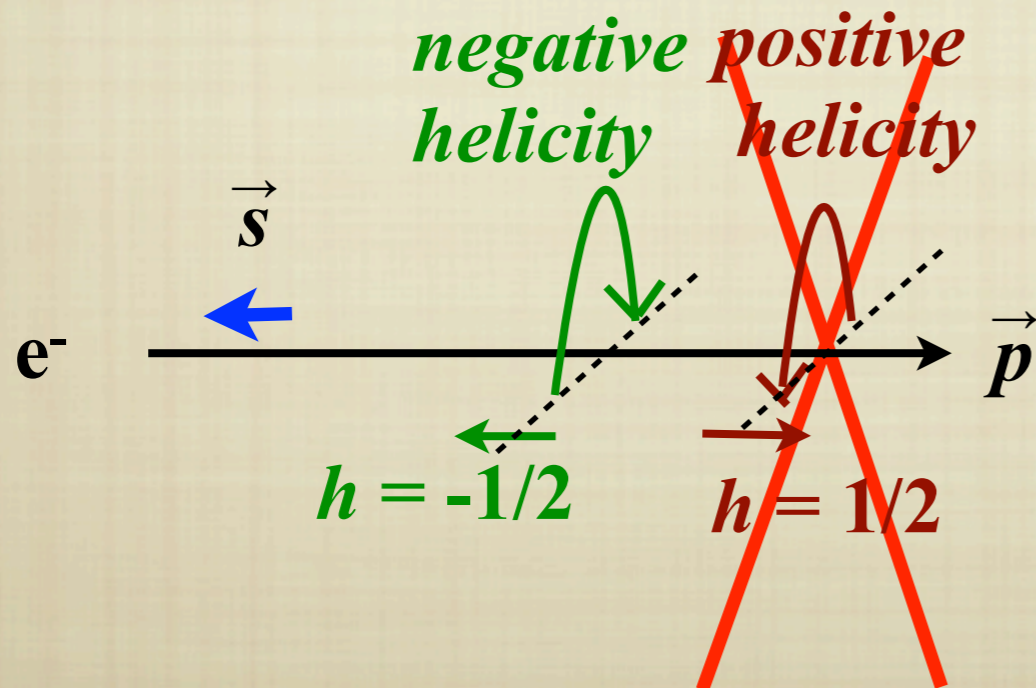
(物質との相互作用) β 崩壊電子と分子内電子との相互作用
スピン軌道結合による波動関数擾乱

• スピン偏極電子線源の例

放射性原子核の崩壊による β -崩壊電子放出 ($n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$)

超新星爆発や中性子 Fireball からの高強度 β -崩壊電子放出

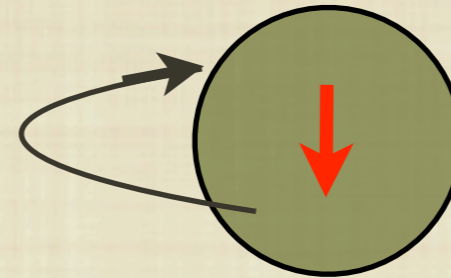
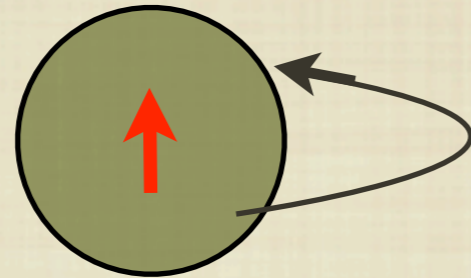
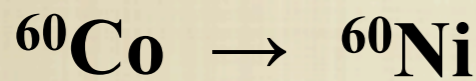
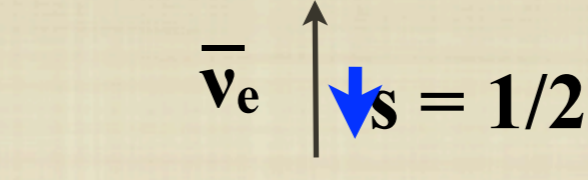
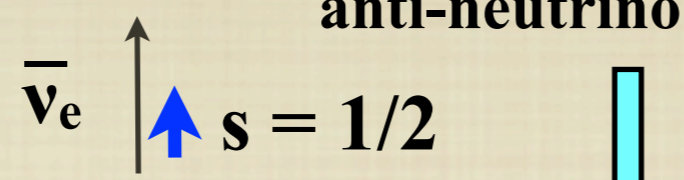
(および反ニュートリノ放出)



β -ray electron
(only **negative** helicity,
left-handed)

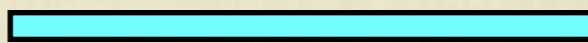
β崩壊における対称性の破れ

right-handed
anti-neutrino

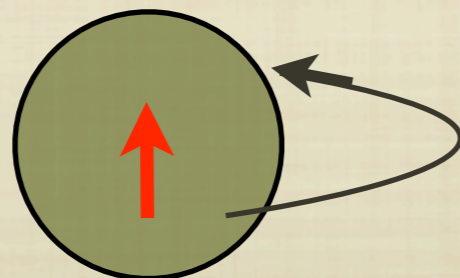
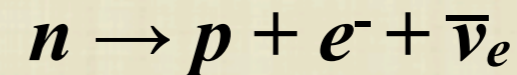
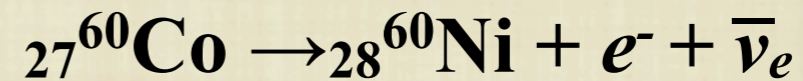
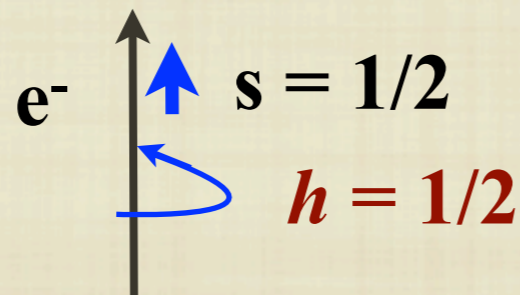


left-handed
electron

right-handed
electron



right-handed
electron

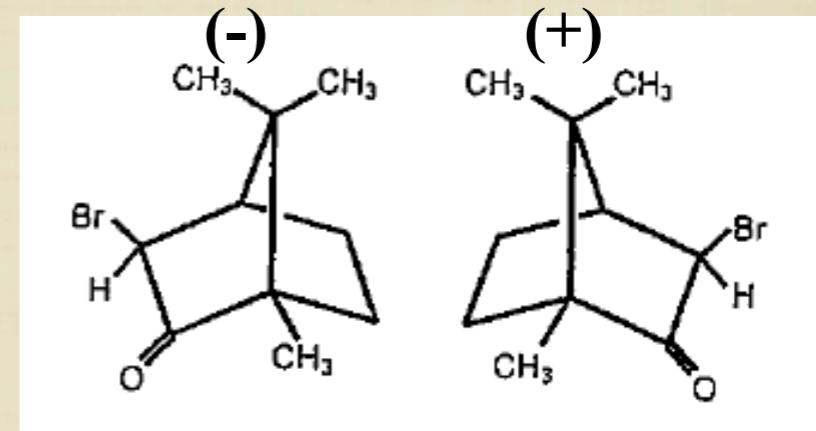
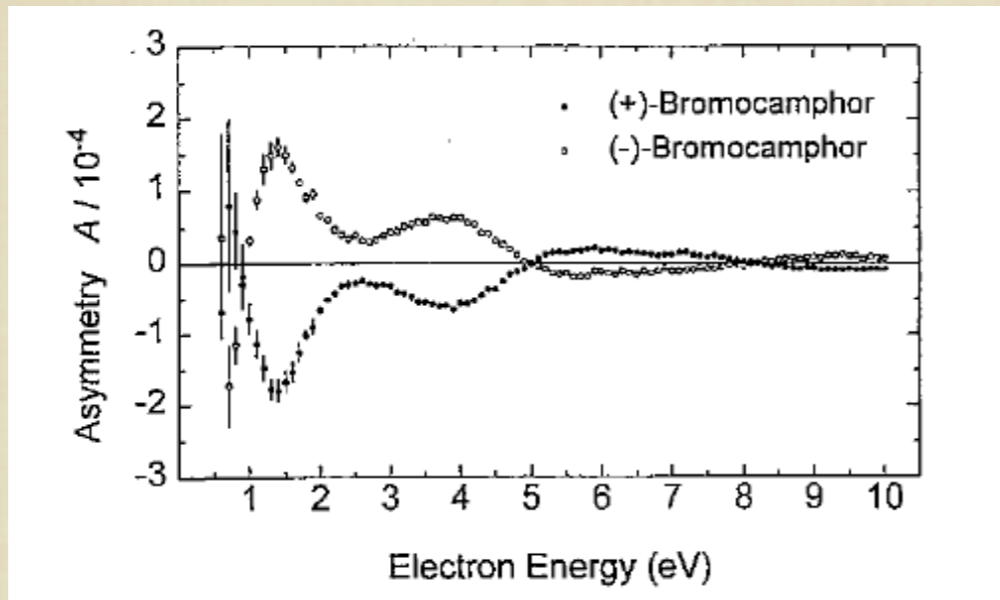


$s = 1/2$

鏡像対称の世界では物理現象
が異なる (対称性の破れ)

スピン偏極電子線照射実験

偏極電子線二色性の観測 → キラル分子に対する吸収差

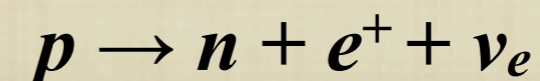
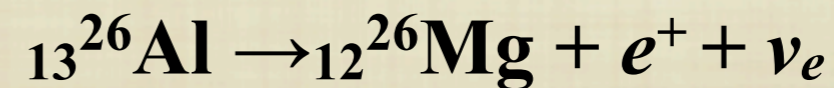


”Electron dichroism: Interaction of polarized electrons with chiral molecules”
Kessler, J.; Phys. Essays Vol.13 p.421 (2000)

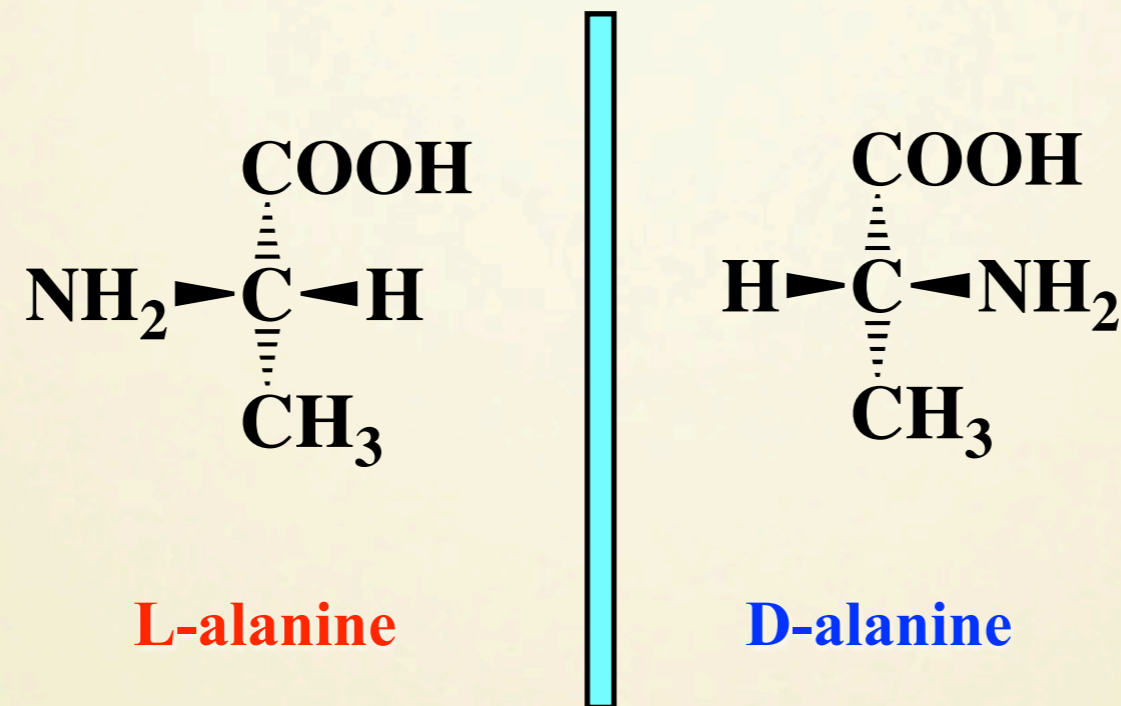
惑星母天体内部の短寿命核種（有機物の熱変成要因）

→ β^+ 崩壊陽電子放出

→ 有機物へのキラル発現



Intrinsic Scenario



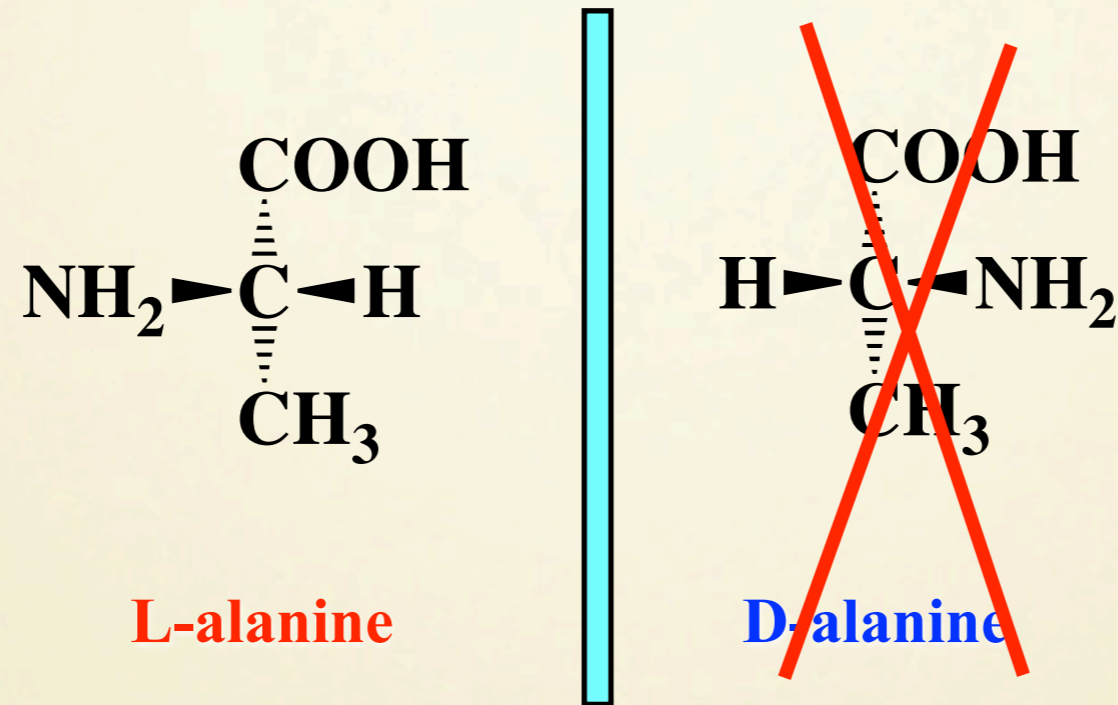
光学異性体間に固有エネルギー差

$$E_{pv} = E_L - E_D < 0 ?$$

(E_{pv} ; parity violence energy difference)

L-アミノ酸はD-アミノ酸より安定？

Intrinsic Scenario



光学異性体間に固有エネルギー差

$$E_{pv} = E_L - E_D < 0 ?$$

(E_{pv} ; parity violence energy difference)

L-アミノ酸はD-アミノ酸より安定？

パリティ非保存相互作用の計算例

Hegstrom (1980) E_{pv} 計算式の導出

Mason et al. (1983) アミノ酸で計算

$E_{pv} = 10^{-14}$ J/mol **小さ過ぎる!**

コンフォメーションにより E_{pv} 符号が変化

基底関数が不適當

Kikuchi et al. (1995-7) 問題修正して再計算

断言はできないが**肯定的**

D.Fitz et al. (2008) ISSOL **金属錯体**添加を計算

E_{pv} 飛躍的に増加 $E_{pv} = 10^{-6}$ or -7 J/mol

外殻 (d,f) 電子の効果?

MacDermott et al. (2009)

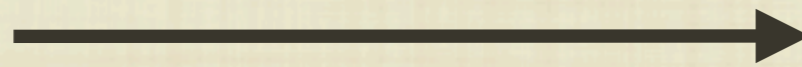
OLEB(Orig. Life Evol. Biosph.)レビュー論文

コンフォメーションや基底関数問題はクリア可能

マーチソン隕石の9%**L-イソバリン**過剰も説明可能

本研究の実験手法

- ラセミック（DL等量）なアミノ酸薄膜に円偏光光子線、あるいは、スピン偏極電子線を照射し、円二色性スペクトルやエナンチオ過剰の変化を測定することでキラル構造導入の可能性を調べる。



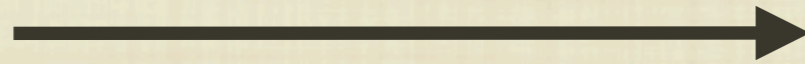
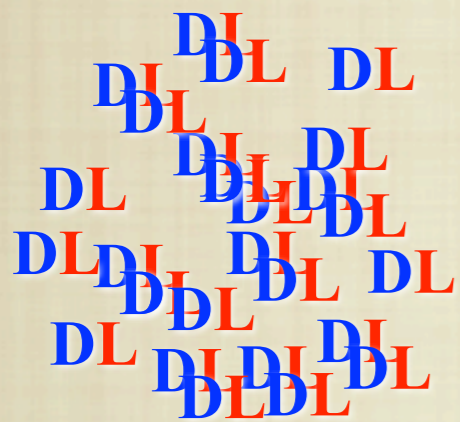
ラセミックなアミノ酸
（固相薄膜、水溶液）
あるいは
アミノ酸前駆体
（複雑有機物水溶液）

偏極量子ビーム照射
（円偏光光子線あるいは
スピン偏極電子線）

測定
光学異方性（円二色性(CD)）
エナンチオ過剰（高速クロマト
(HPLC)）

本研究の実験手法

- ラセミック（DL等量）なアミノ酸薄膜に円偏光光子線、あるいは、スピン偏極電子線を照射し、円二色性スペクトルやエナンチオ過剰の変化を測定することでキラル構造導入の可能性を調べる。



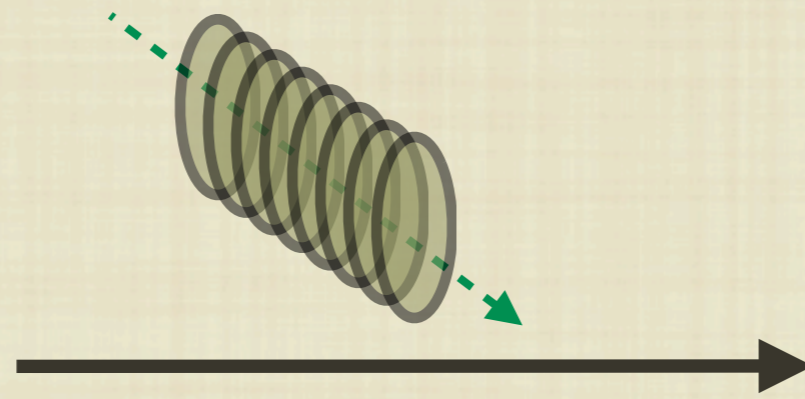
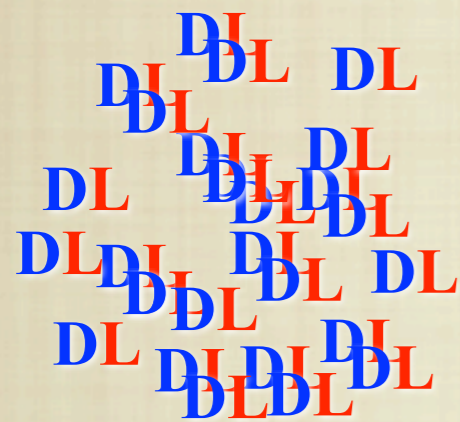
ラセミックなアミノ酸
（固相薄膜、水溶液）
あるいは
アミノ酸前駆体
（複雑有機物水溶液）

偏極量子ビーム照射
（円偏光光子線あるいは
スピン偏極電子線）

測定
光学異方性（円二色性(CD)）
エナンチオ過剰（高速クロマト
(HPLC)）

本研究の実験手法

- ラセミック（DL等量）なアミノ酸薄膜に円偏光光子線、あるいは、スピン偏極電子線を照射し、円二色性スペクトルやエナンチオ過剰の変化を測定することでキラル構造導入の可能性を調べる。



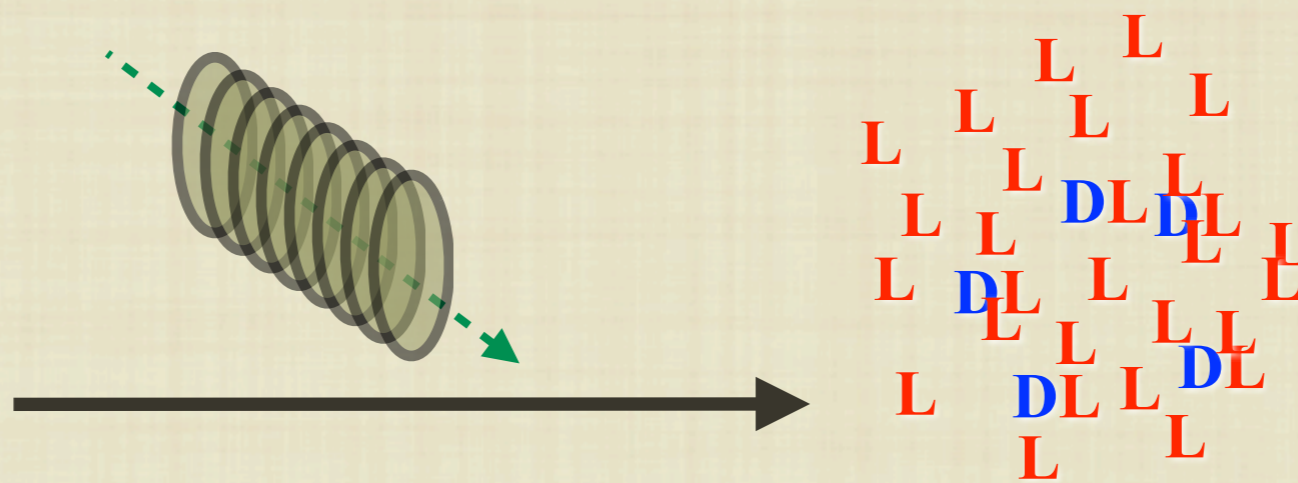
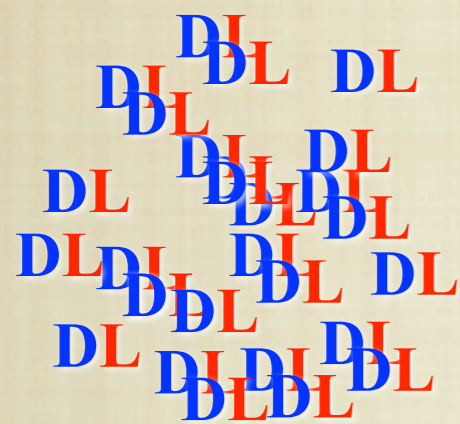
ラセミックなアミノ酸
（固相薄膜、水溶液）
あるいは
アミノ酸前駆体
（複雑有機物水溶液）

偏極量子ビーム照射
（円偏光光子線あるいは
スピン偏極電子線）

測定
光学異方性（円二色性(CD)）
エナンチオ過剰（高速クロマト
（HPLC））

本研究の実験手法

- ラセミック（DL等量）なアミノ酸薄膜に円偏光光子線、あるいは、スピン偏極電子線を照射し、円二色性スペクトルやエナンチオ過剰の変化を測定することでキラル構造導入の可能性を調べる。



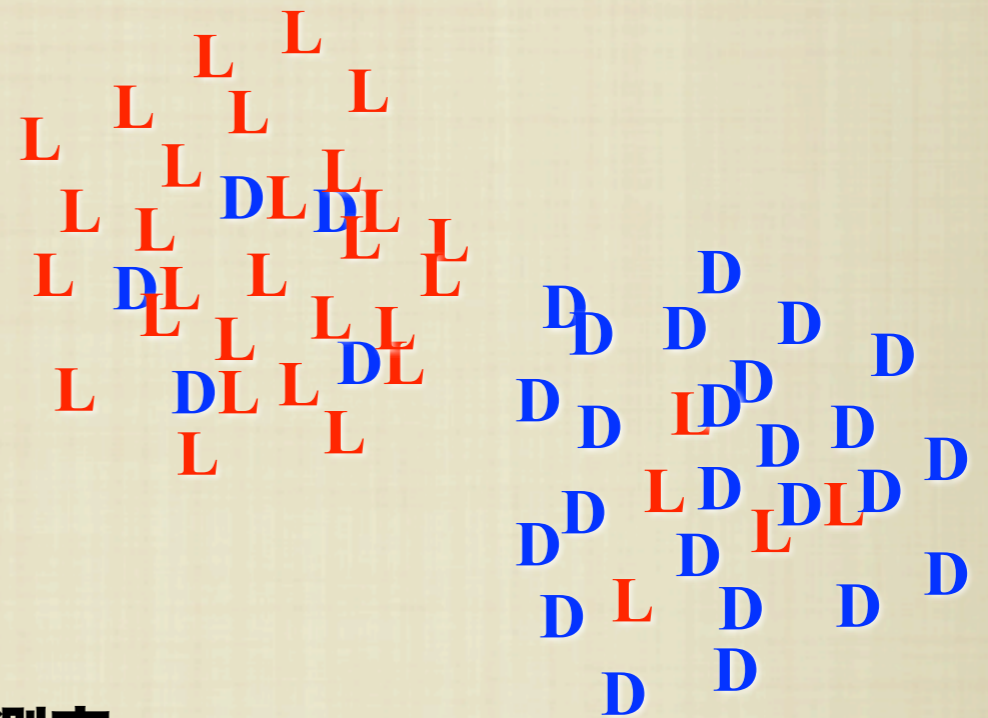
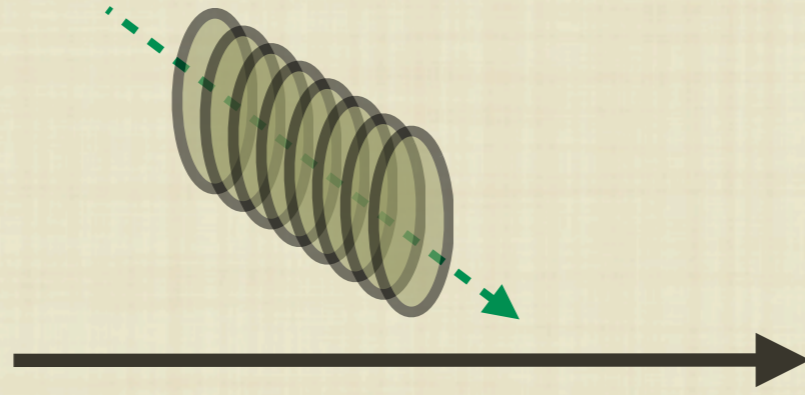
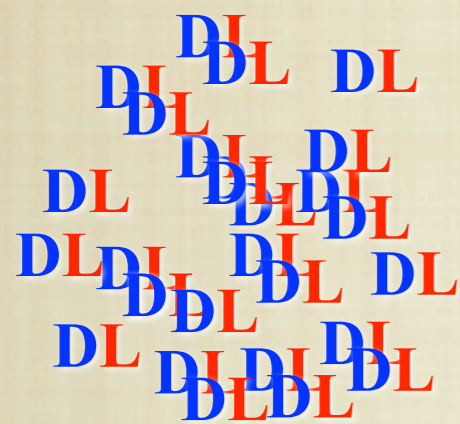
ラセミックなアミノ酸
（固相薄膜、水溶液）
あるいは
アミノ酸前駆体
（複雑有機物水溶液）

偏極量子ビーム照射
（円偏光光子線あるいは
スピン偏極電子線）

測定
光学異方性（円二色性(CD)）
エナンチオ過剰（高速クロマト
(HPLC)）

本研究の実験手法

- ラセミック (DL等量) なアミノ酸薄膜に円偏光光子線、あるいは、スピン偏極電子線を照射し、円二色性スペクトルやエナンチオ過剰の変化を測定することでキラル構造導入の可能性を調べる。



ラセミックなアミノ酸
(固相薄膜、水溶液)
あるいは
アミノ酸前駆体
(複雑有機物水溶液)

偏極量子ビーム照射
(円偏光光子線あるいは
スピン偏極電子線)

測定
光学異方性 (円二色性(CD))
エナンチオ過剰 (高速クロマト
(HPLC))

試料作製

偏極ビーム照射実験の出発物質

- 複雑有機物（アミノ酸前駆体を含む）水溶液
彗星型模擬大気（ $\text{CO}+\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$ ）への陽子線照射

- アミノ酸薄膜

真空蒸着法：結晶粉末の真空中加熱昇華

紫外光透過基板： CaF_2 (20 mm ϕ)

(1) DL-Alanine (Ala)

(2) DL-Phenylalanine (Phe)

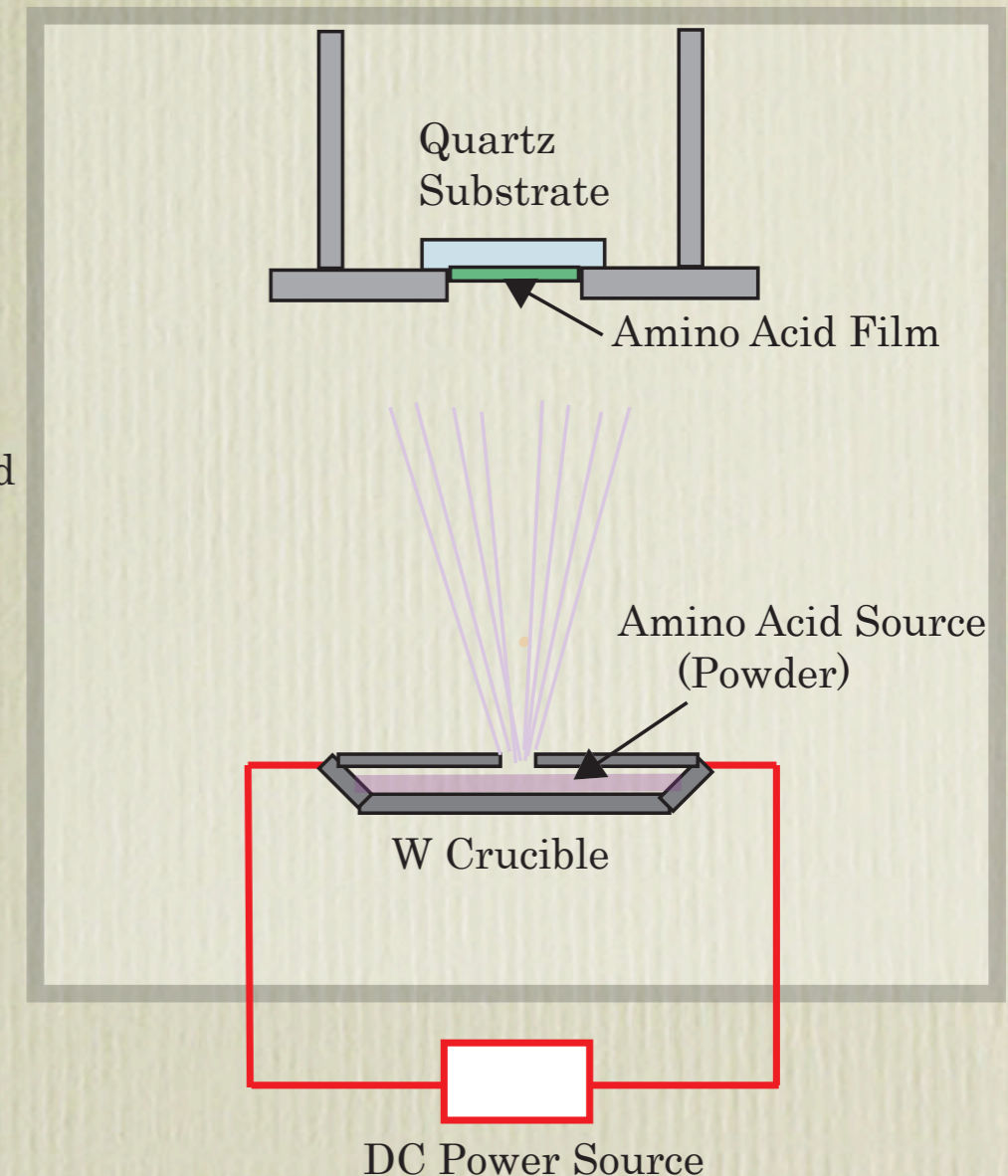
(3) DL-Isovaline (Iva)

Vacuum
Evacuated
Chamber

- アミノ酸およびアミノ酸金属錯体水溶液

(1) DL-Isovaline (Iva)

(2) DL-Iva-Cu complex

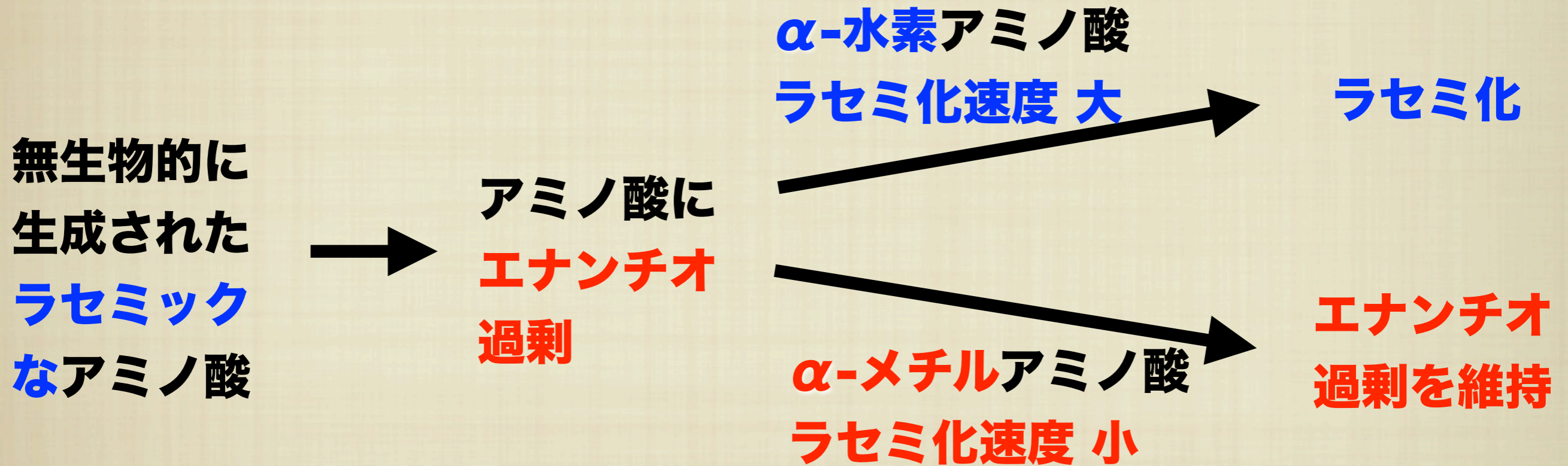


隕石中有機物におけるエナンチオ過剰

Isovaline (非タンパク性 α -メチルアミノ酸)

Murchison 隕石中で10%以上のL-体過剰を観測

S.Pizzarello, J.R.Cronin (2000)



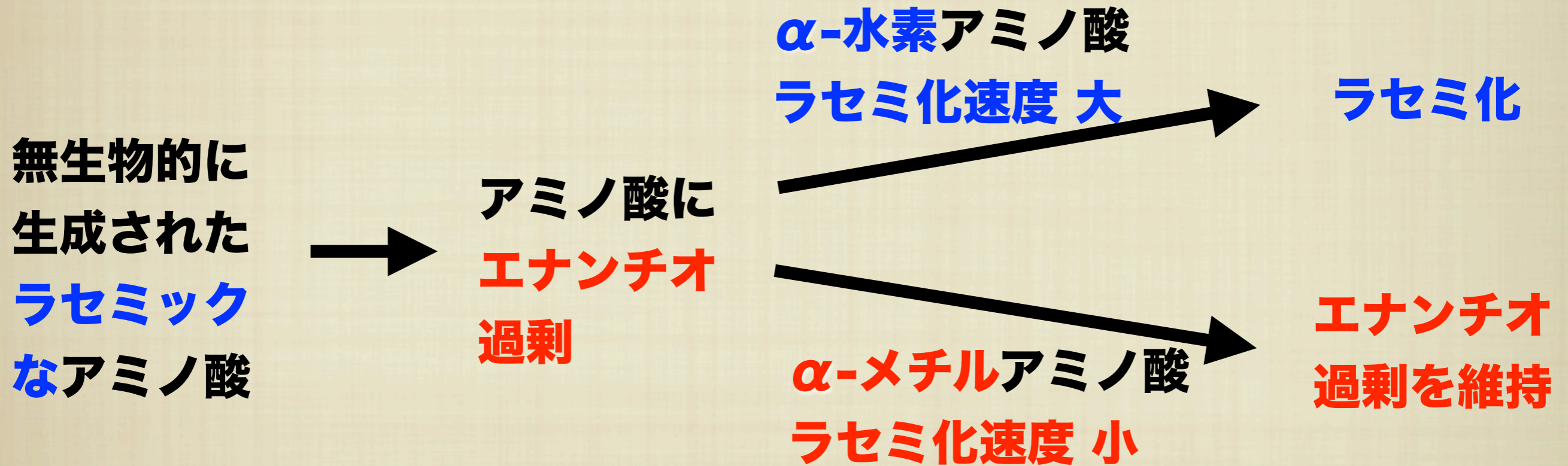
観測された α -メチルアミノ酸のエナンチオ過剰は、星間物質上で**非対称励起エネルギー**による光学異性体の選択的合成や分解が起こったことを示唆！

隕石中有機物におけるエナンチオ過剰

Isovaline (非タンパク性 α -メチルアミノ酸)

Murchison 隕石中で10%以上のL-体過剰を観測

S.Pizzarello, J.R.Cronin (2000)



観測された α -メチルアミノ酸のエナンチオ過剰は、星間物質上で**非対称励起エネルギー**による光学異性体の**選択的合成や分解**が起こったことを示唆！

隕石中有機物におけるエナンチオ過剰

Isovaline (非タンパク性 α -メチルアミノ酸)

Murchison 隕石中で10%以上のL-体過剰を観測

S.Pizzarello, J.R.Cronin (2000)



chiral impulse

無生物的に
生成された
ラセミック
なアミノ酸



アミノ酸に
エナンチオ
過剰

α -水素アミノ酸
ラセミ化速度 大

α -メチルアミノ酸
ラセミ化速度 小

ラセミ化

エナンチオ
過剰を維持

観測された α -メチルアミノ酸のエナンチオ過剰は、星間物質上で**非対称励起エネルギー**による光学異性体の**選択的合成や分解**が起こったことを示唆！

隕石中有機物におけるエナンチオ過剰

Isovaline (非タンパク性 α -メチルアミノ酸)

Murchison 隕石中で10%以上のL-体過剰を観測

S.Pizzarello, J.R.Cronin (2000)



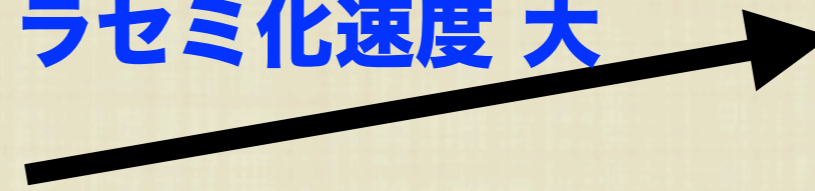
chiral impulse

無生物的に
生成された
ラセミック
なアミノ酸



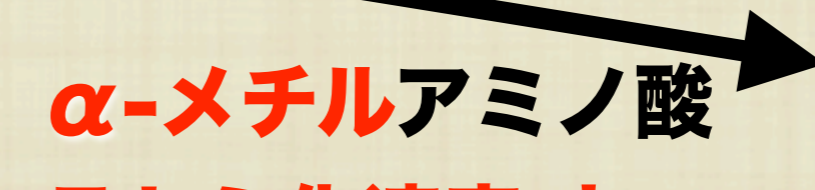
アミノ酸に
エナンチオ
過剰

α -水素アミノ酸
ラセミ化速度 大



ラセミ化

α -メチルアミノ酸
ラセミ化速度 小

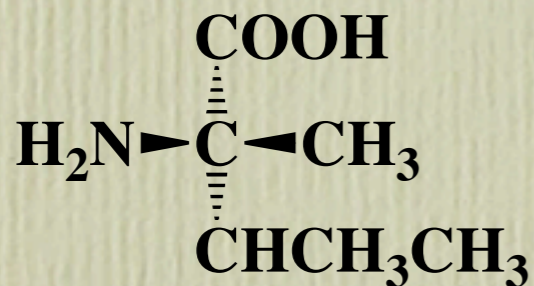


エナンチオ
過剰を維持

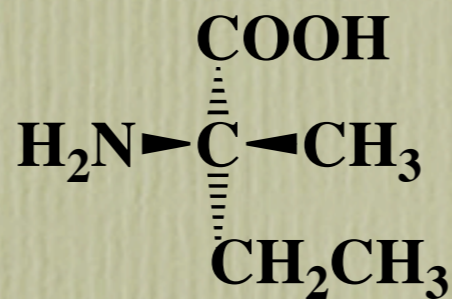
観測された α -メチルアミノ酸のエナンチオ過剰は、星間物質上で**非対称励起エネルギー**による光学異性体の**選択的合成や分解**が起こったことを示唆！

Isovaline (α -methyl amino acid)

L-isovaline [(S)(+)-isovaline]

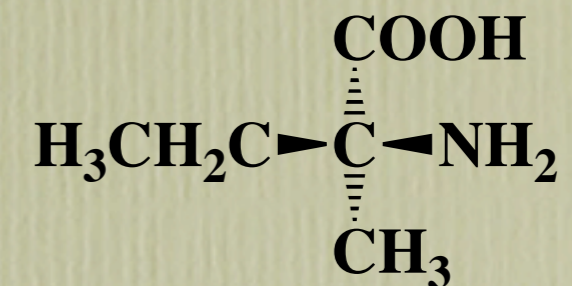


L- α -methyl-valine

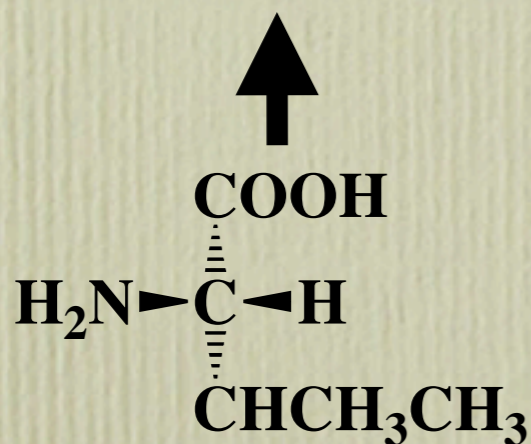


L- α -methyl-butyric acid

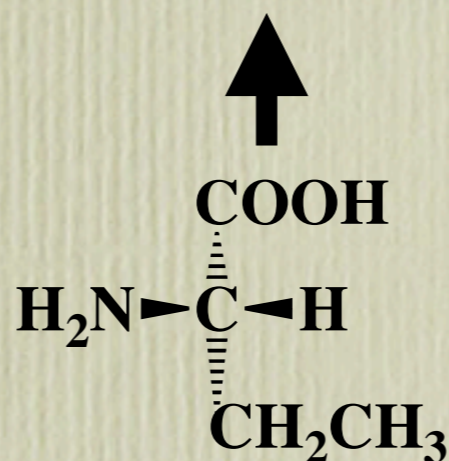
\equiv



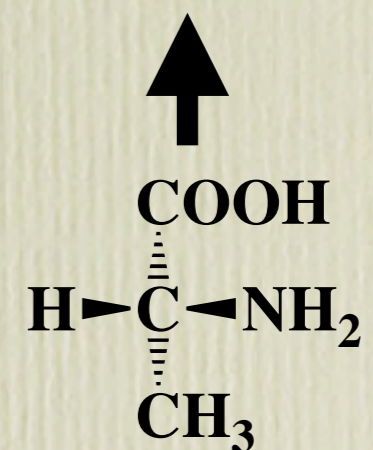
D- α -ethyl-alanine



L-Valine



L- α -amino butyric acid



D-alanine

円偏光照射による不斉合成実験

1. 複雑有機物（アミノ酸前駆体）の無生物的生成

模擬惑星大気混合ガスへの

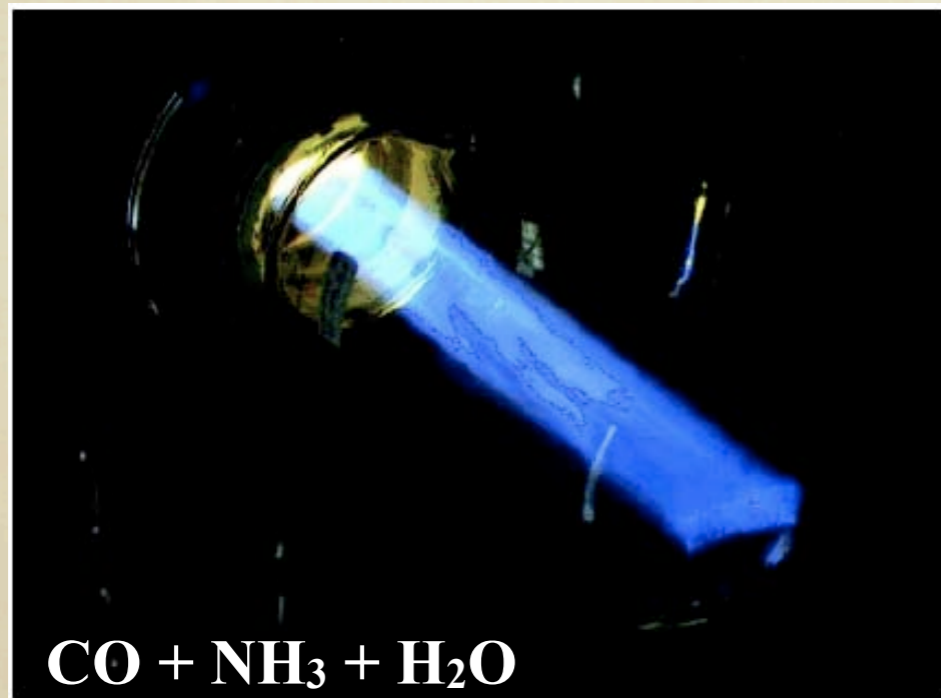
模擬宇宙放射線（量子ビーム）照射

$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ミラー実験型

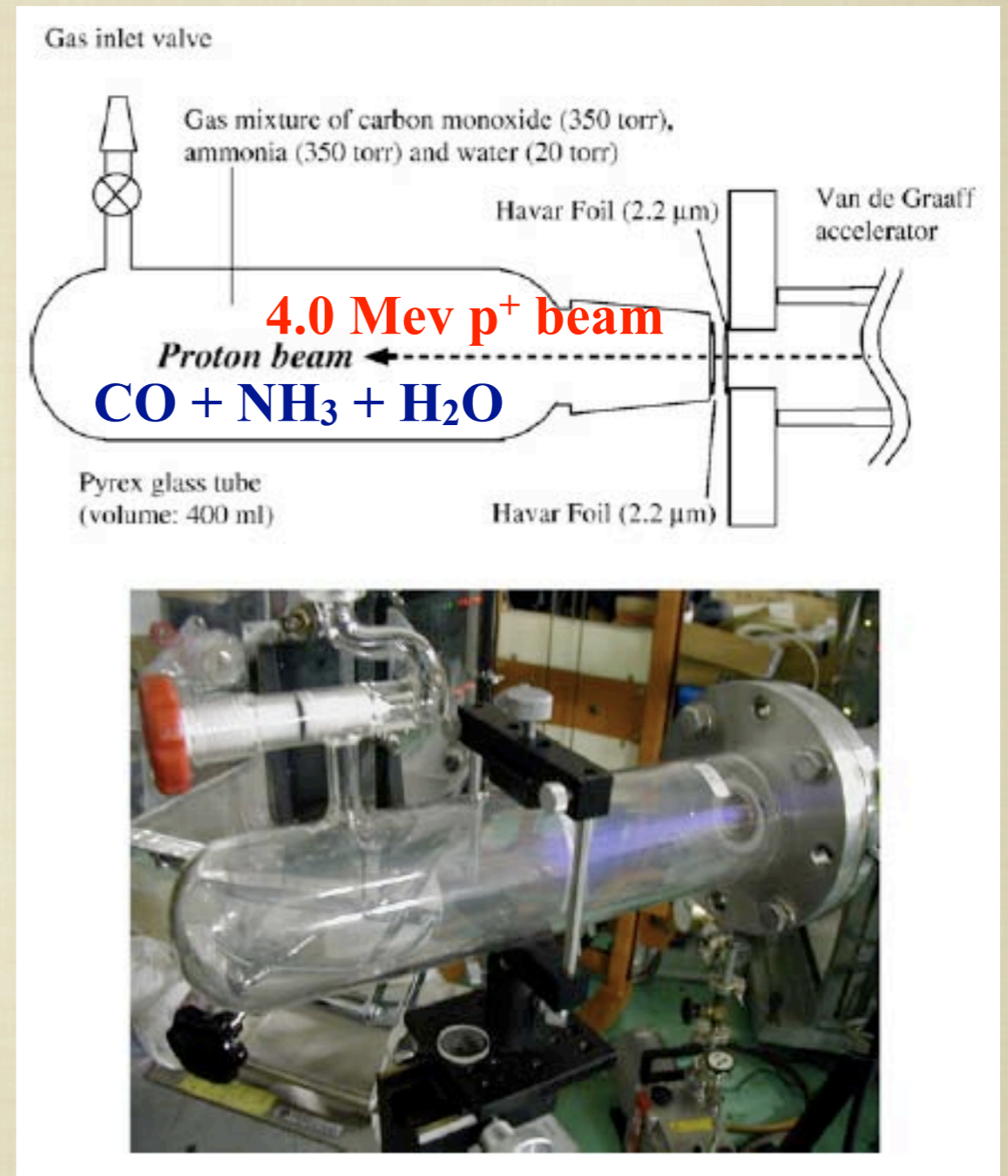
$\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ タイタン型

$\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 星間塵・彗星型

$\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 原始地球型



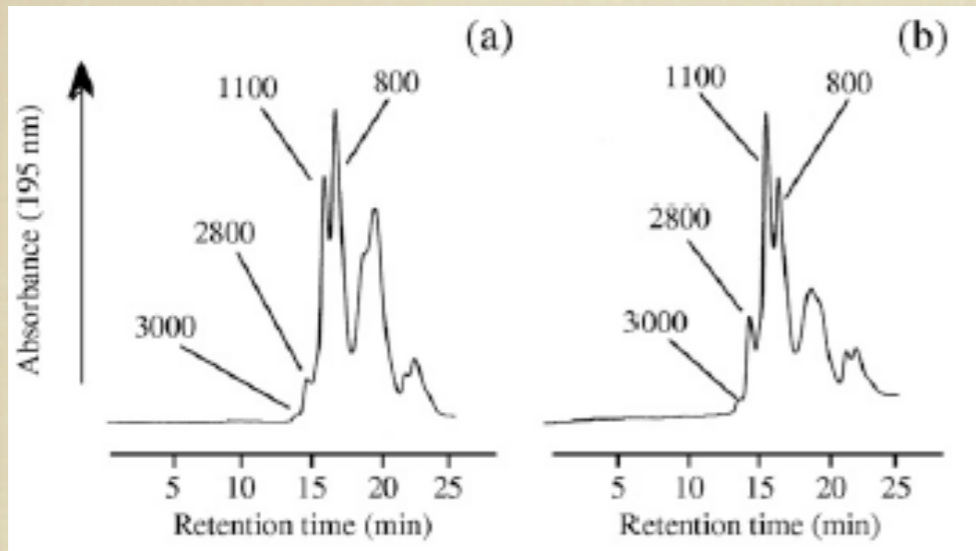
シンクロトロン放射光（NTT-NAR）
からの紫外線（ $<10\text{eV}$ 連続）照射



ヴァン・デ・グラフ加速器（東工大）
からの陽子線（4 MeV）照射

円偏光照射による不斉合成実験

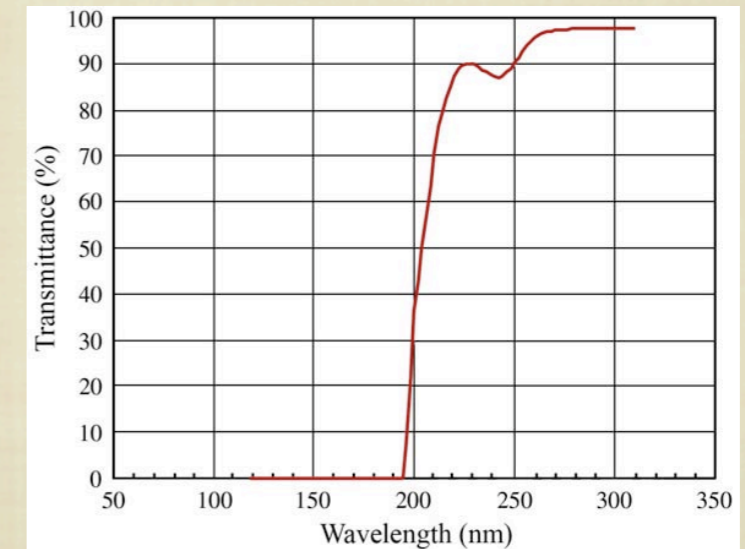
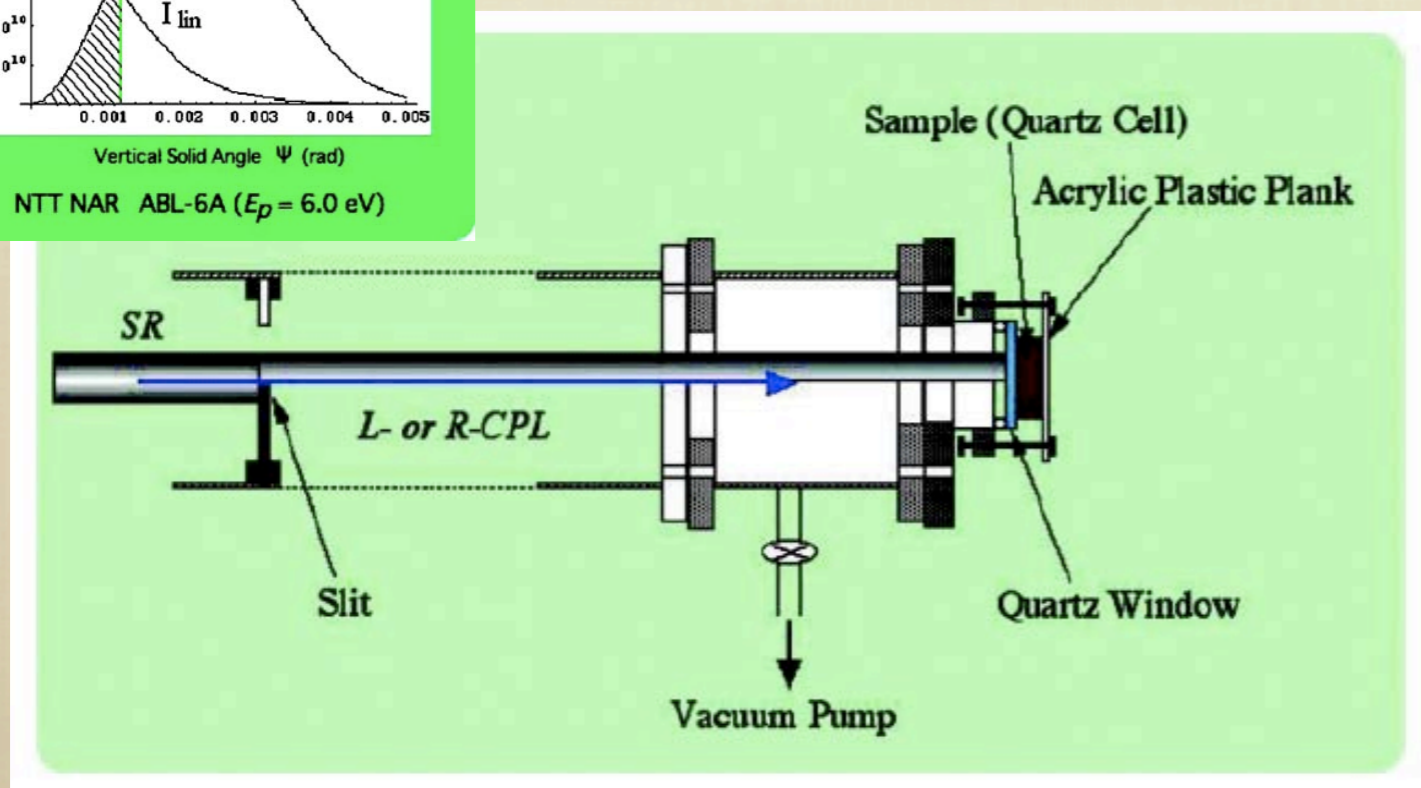
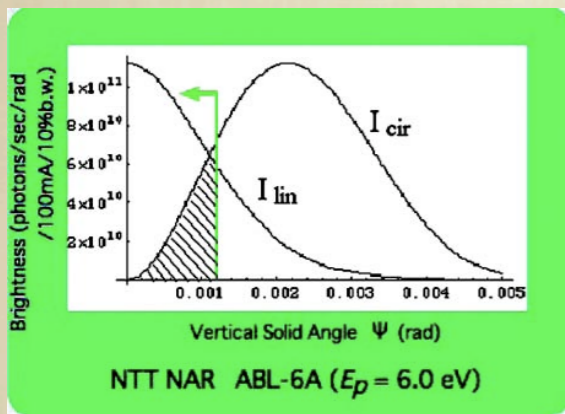
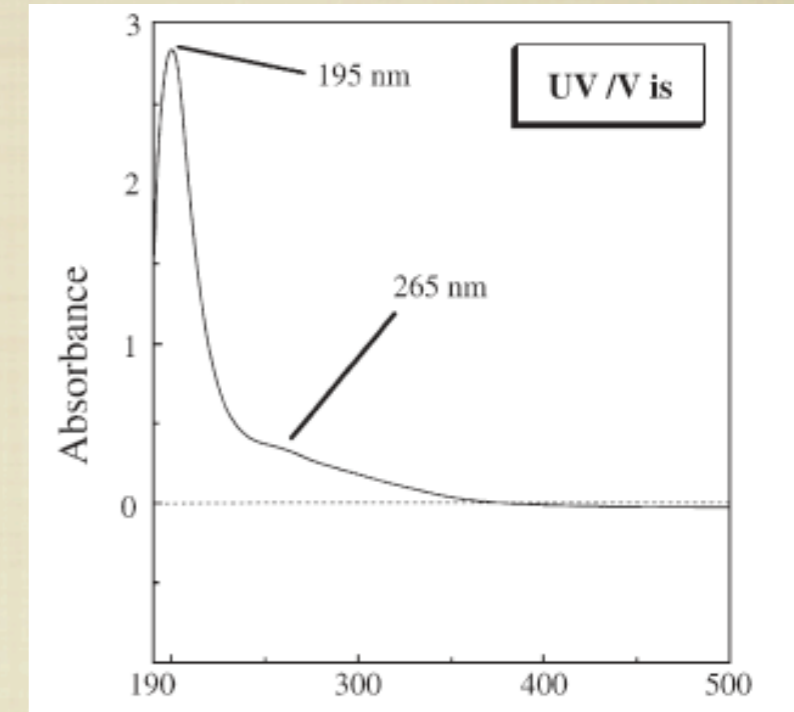
2. 複雑有機物（アミノ酸前駆体）への円偏光照射



複雑有機物の物性

紫外吸収 →

← 分子量



シンクロトロン放射光（NTT-NAR）からの円偏光紫外線照射

円偏光照射による不斉合成実験

3. 円偏光照射後の複雑有機物のアミノ酸光学異性体比

Enantiomeric excess of D, L-alanine in the complex organics formed by ultraviolet circularly polarized lights (UV-CPL) obtained from a synchrotron radiation (SR) source

UV-CPL	Energy deposit	Enantiomer ratio		Enantiomeric Excess	
Beam	eV	%D	%L	%D-%L	σ
None	None	50.00	50.00	0.00	± 0.35
RCPL	1.57×10^{10}	50.22	49.78	+0.44	± 0.31
LCPL	1.57×10^{10}	49.68	50.34	-0.65	± 0.23

円偏光照射後の複雑有機物から加水分解抽出したアラニンに光学異性体の偏りを検出
(右円偏光-D体過剰・左円偏光-L体過剰)

円偏光照射による不斉分解での偏り (円二色性を反映) とは異なる現象

“Asymmetric synthesis of amino acid precursors in interstellar complex organics by circularly polarized light”

Takano, Y.; Takahashi, J.; Kaneko, T.; Marumo, K.; Kobayashi, K.

Earth Planet. Sci. Lett. 2007, 254, 106-114.

アミノ酸薄膜への円偏光照射実験

Light Source:

UVSOR-II (Oakazaki, Japan)

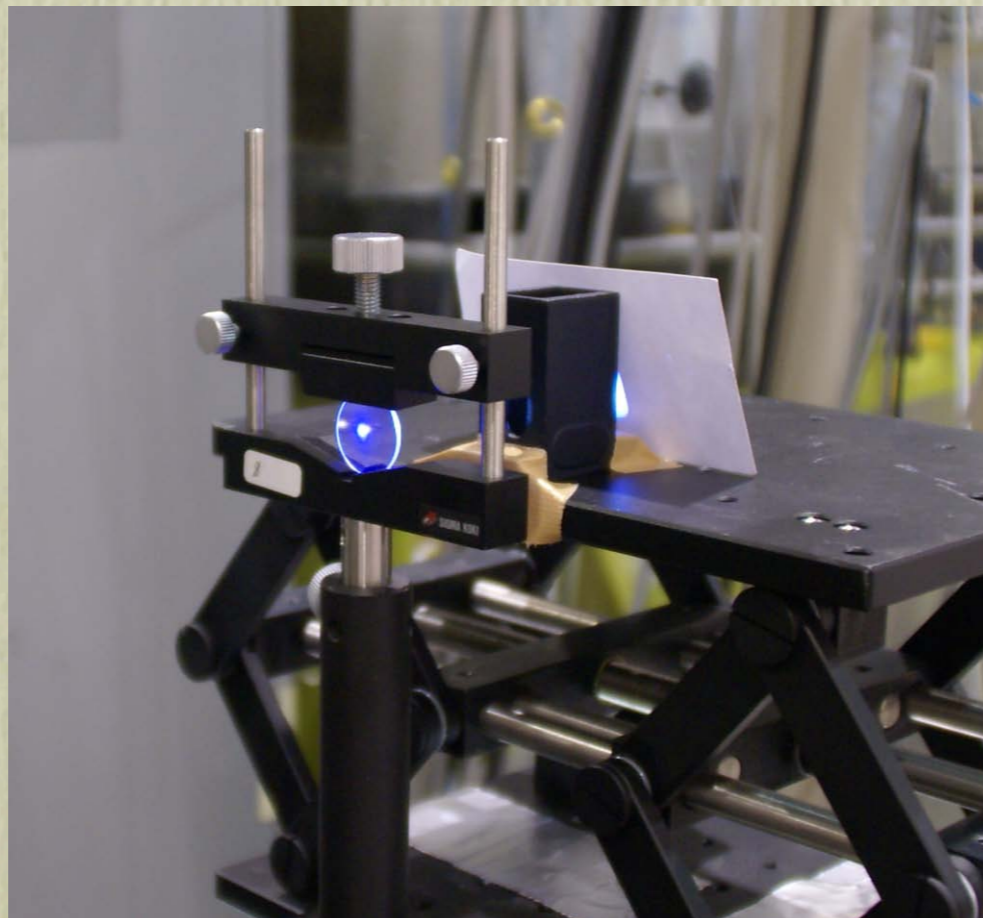
Free Electron Laser (FEL)

Circularly Polarized Light (CPL)

Polarization Purity > 98%

Wavelength $\lambda = 215 \sim 6 \text{ nm}$

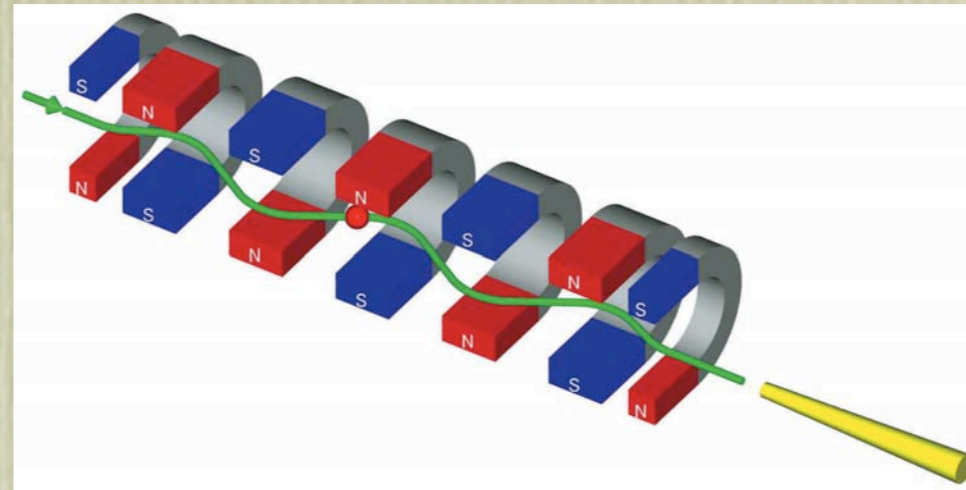
Total Dose $\sim 10^{16} \text{ eV}$ (2~10 mWhour)



照射光の偏光状態 (UVSOR-II FEL)

アンジュレータ放射光

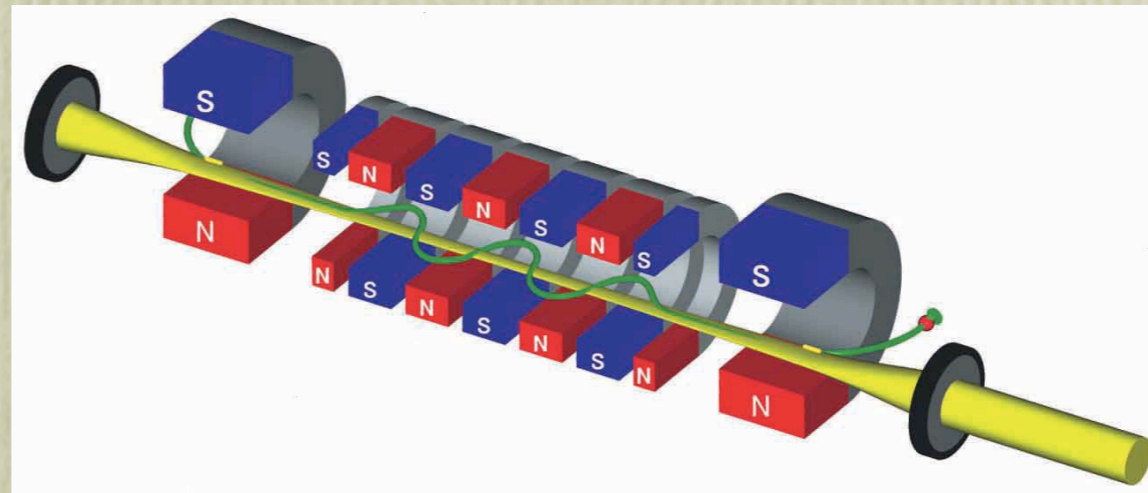
直線部で電子を蛇行
高輝度・準単色光



直線偏光

自由電子レーザー発振

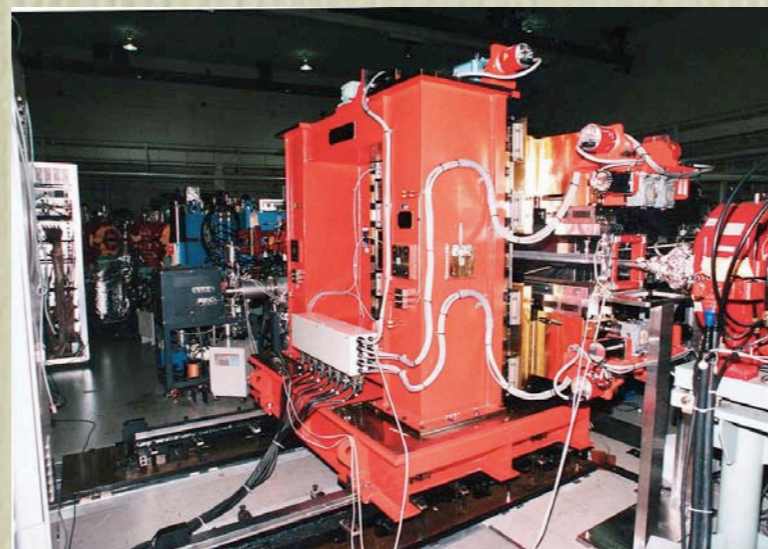
反射鏡による多重反射光
+ 電子ビームとの相互作用
超高輝度・単色光



直線偏光

円偏光光クライストロン型 ヘリカルアンジュレータ挿入

電子を螺旋運動
高純度円偏光



円偏光

円偏光度 > 98 %

単色性 $\Delta\lambda/\lambda \sim 1/5000$
パワー 250mW (216 nm)
波長域 214~800 nm

照射後試料の光学異方性測定

円二色性 (CD) スペクトル

電子励起の異方性 ($\sigma_{L-CPL} - \sigma_{R-CPL}$)

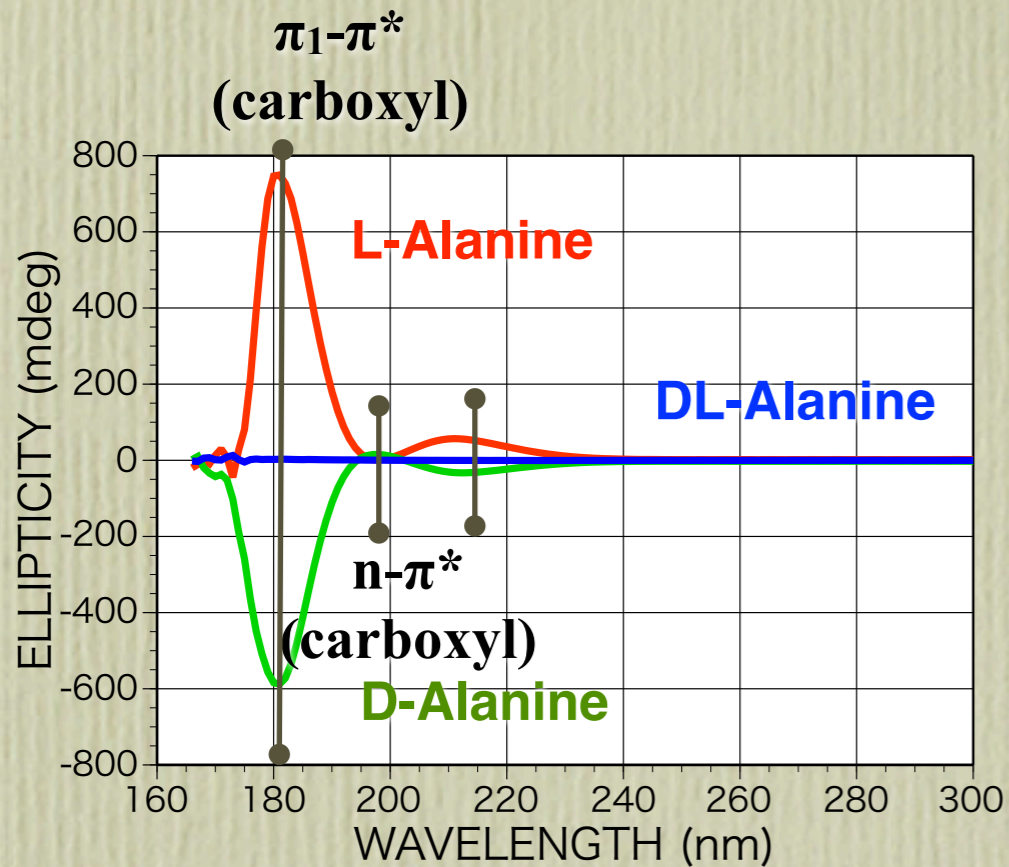
(1) 円二色性分光光度計 JASCO J-725

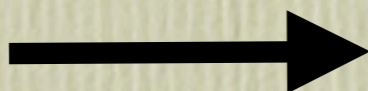
分光波長: $165 \text{ nm} < \lambda$ (N_2 Atmosphere)

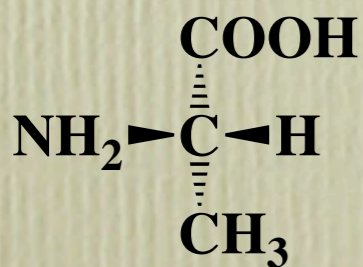
(2) 放射光円二色性ビームライン HiSOR or BSRF (予定)

分光波長: $130 \text{ nm} < \lambda$ (in vacuum)

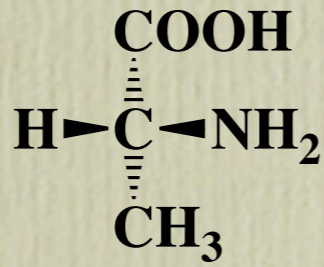
円偏光照射実験(DL-Ala薄膜)



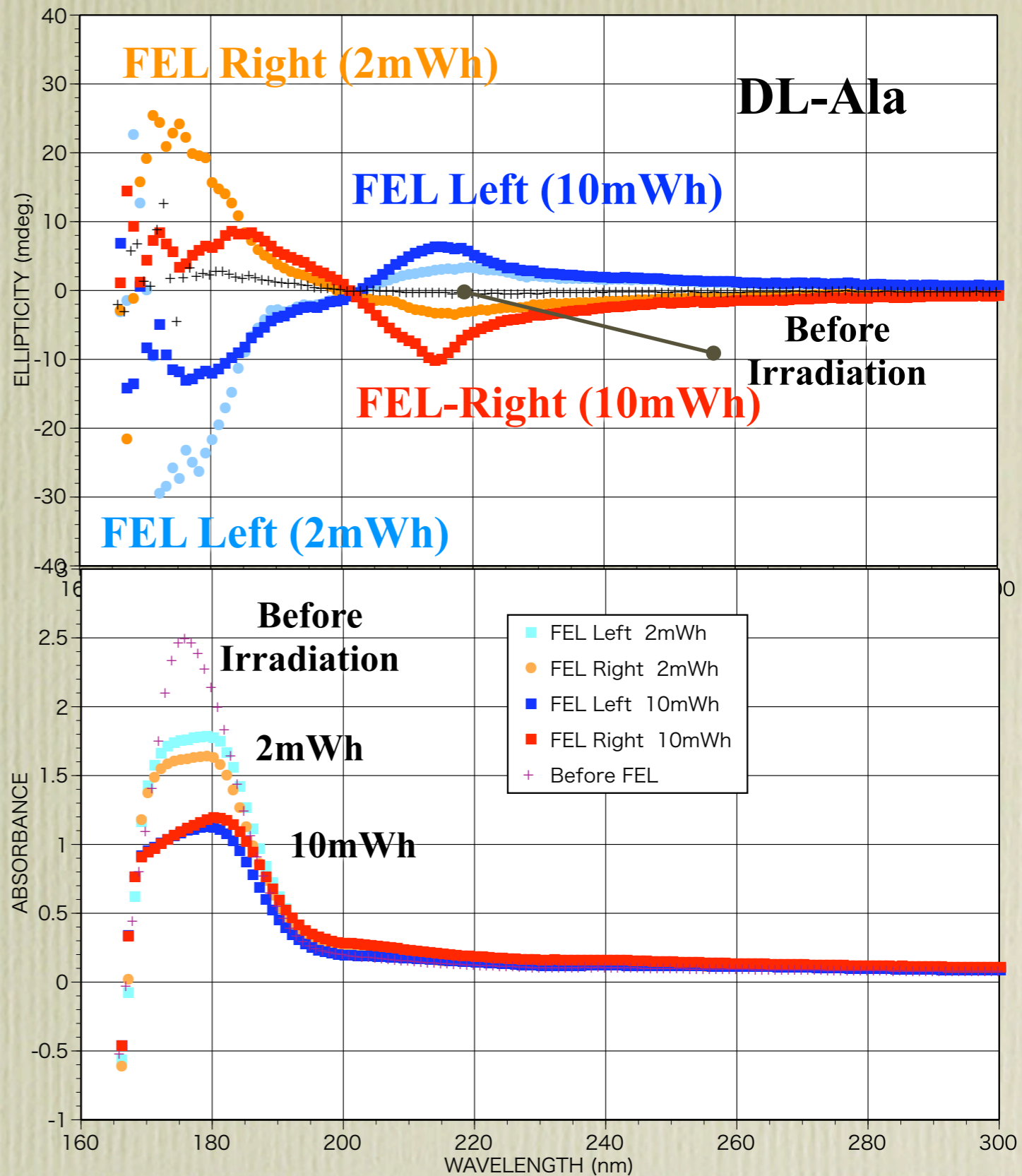

UVSOR-II FEL
 $\lambda = 215 \text{ nm}$



L-alanine



D-alanine



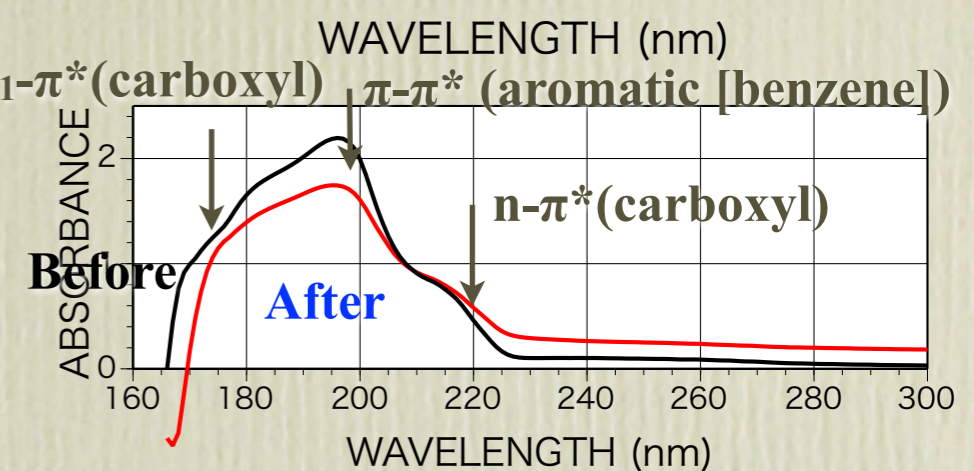
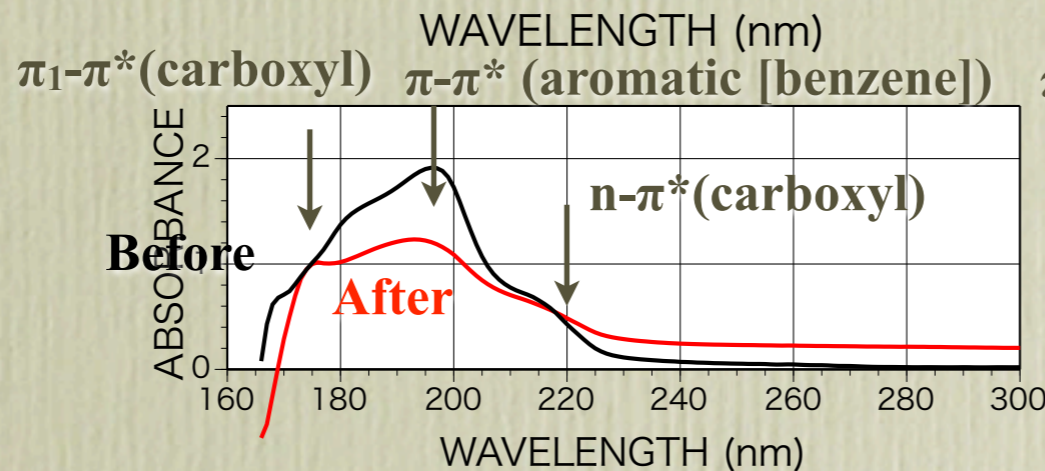
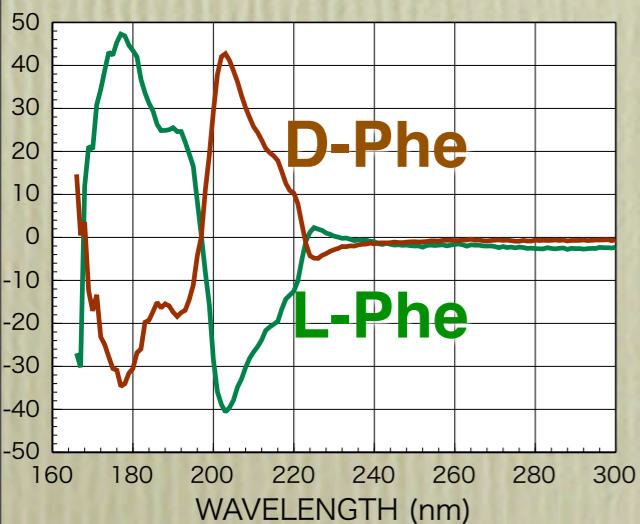
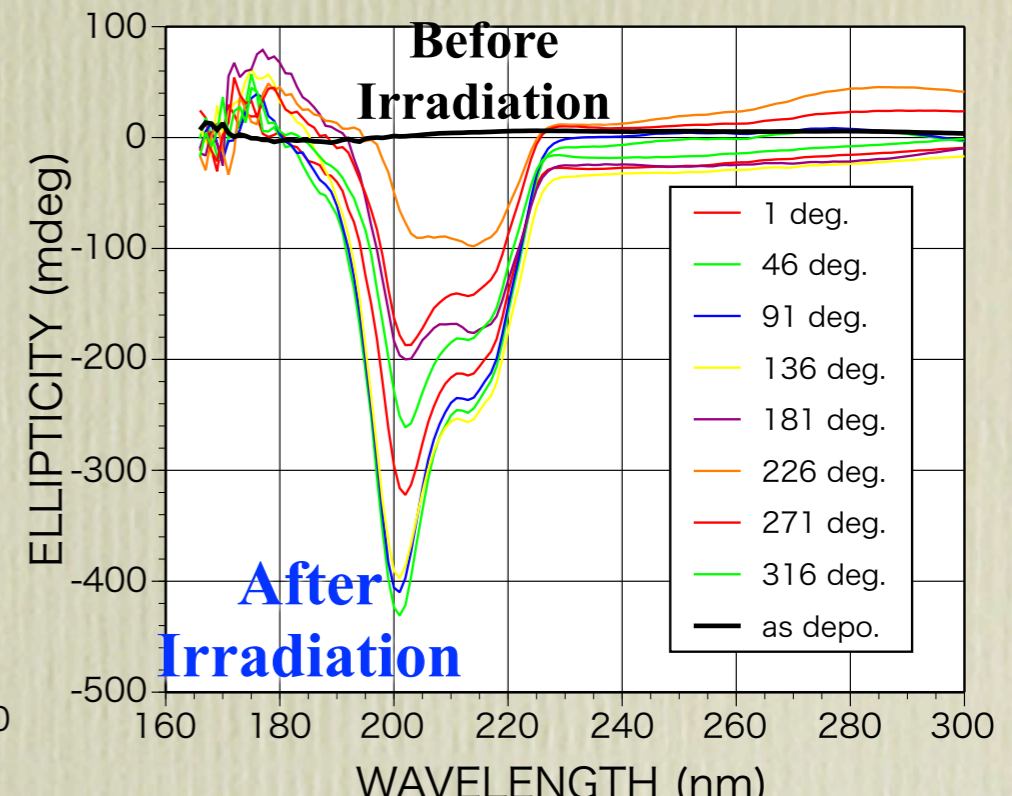
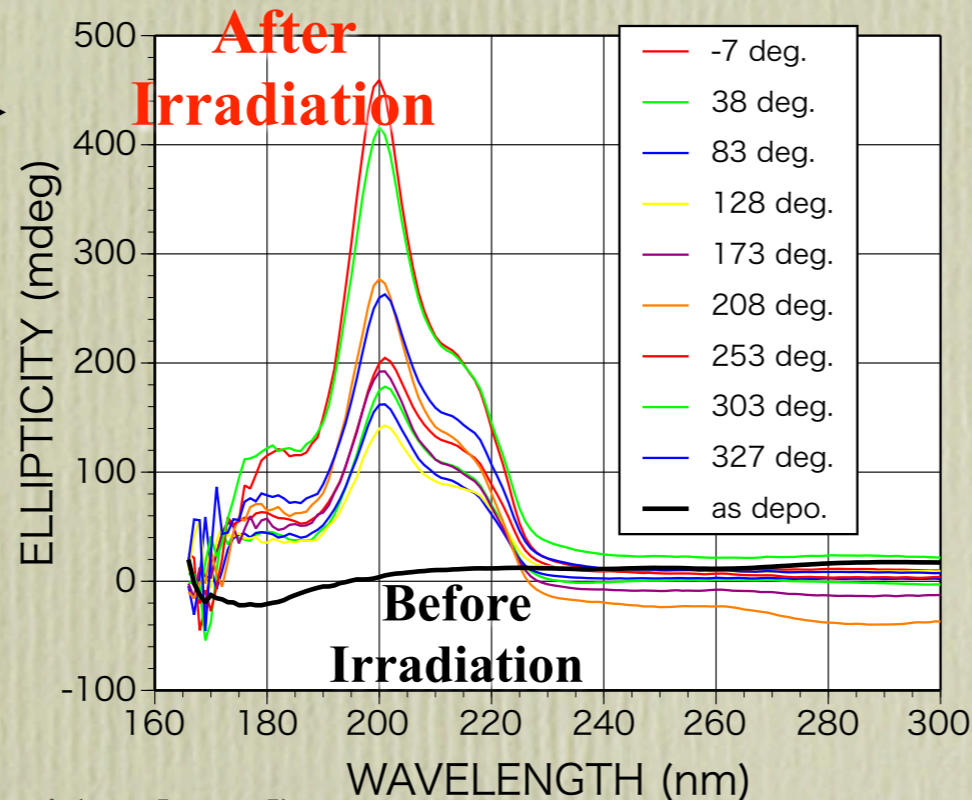
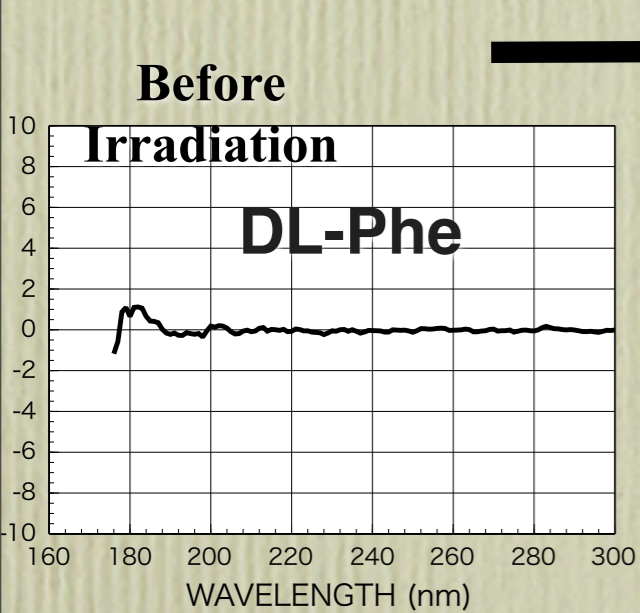
円偏光照射実験(DL-Phe薄膜)

UVSOR-II FEL

$\lambda = 216 \text{ nm}$

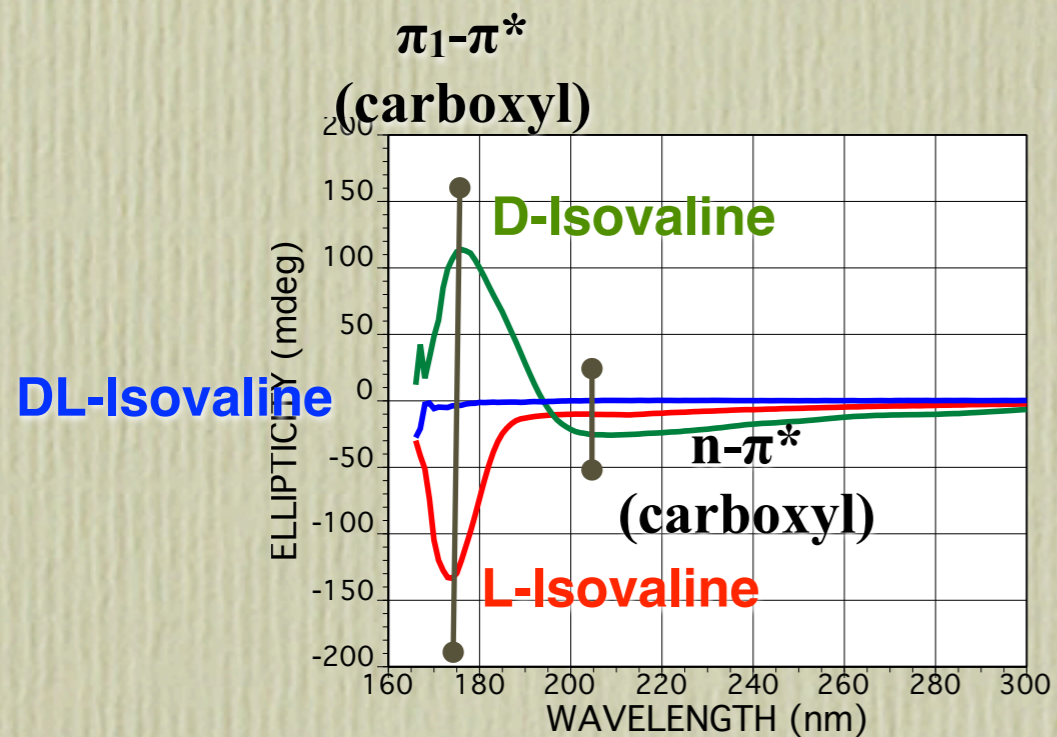
FEL Right

FEL Left



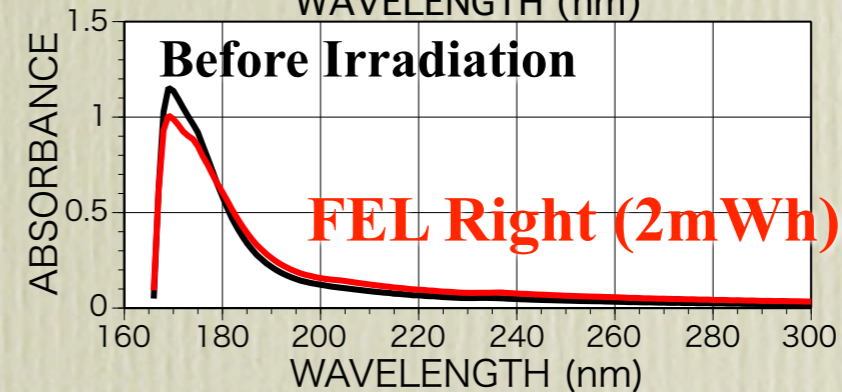
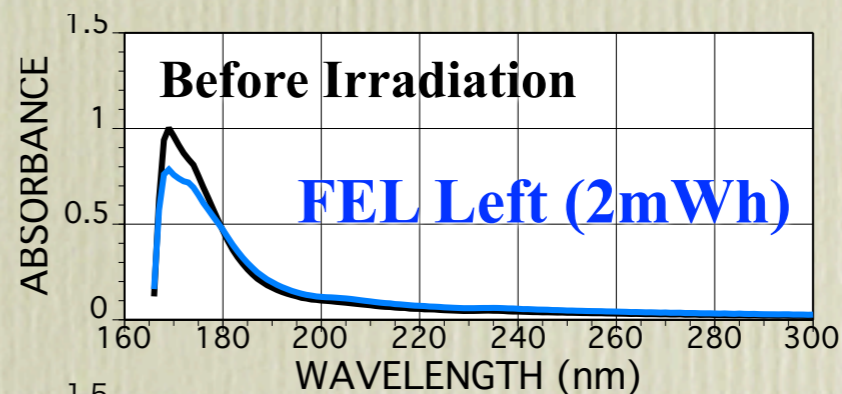
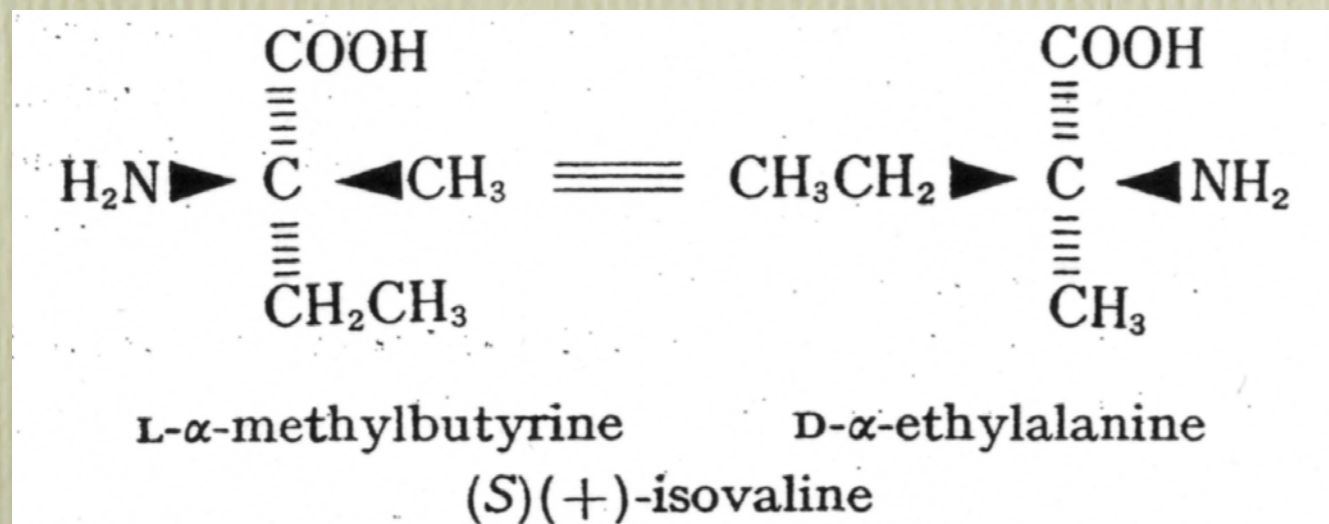
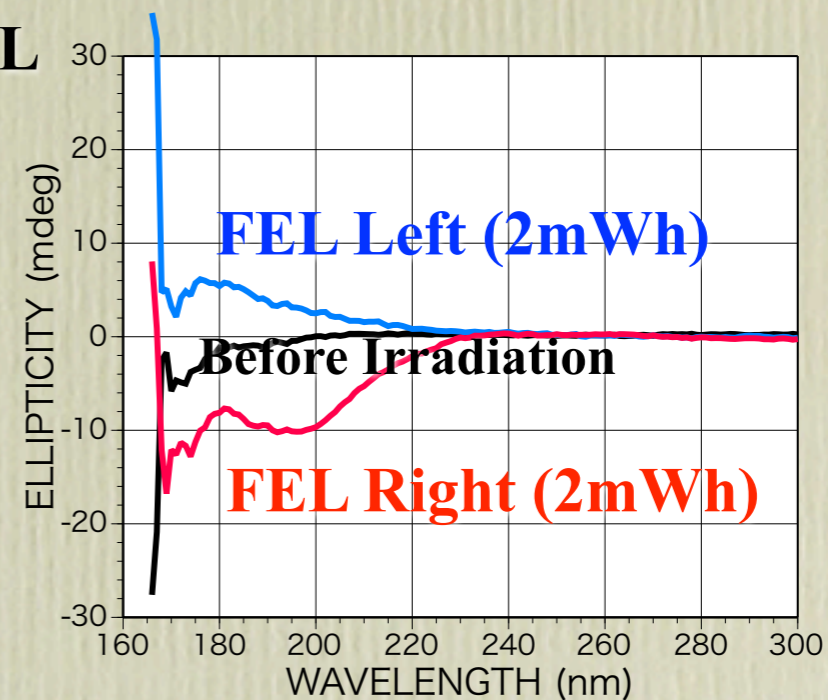
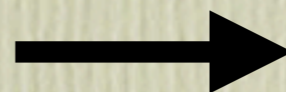
円偏光照射実験(DL-Iva薄膜)

Before Irradiation

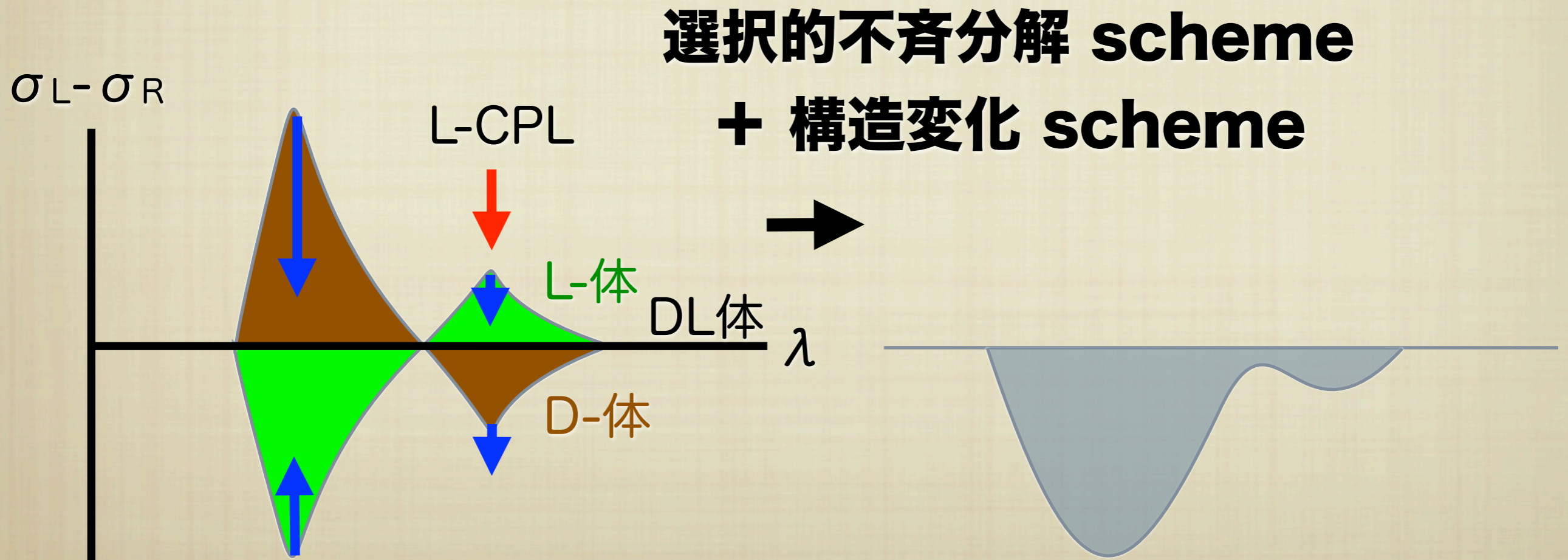
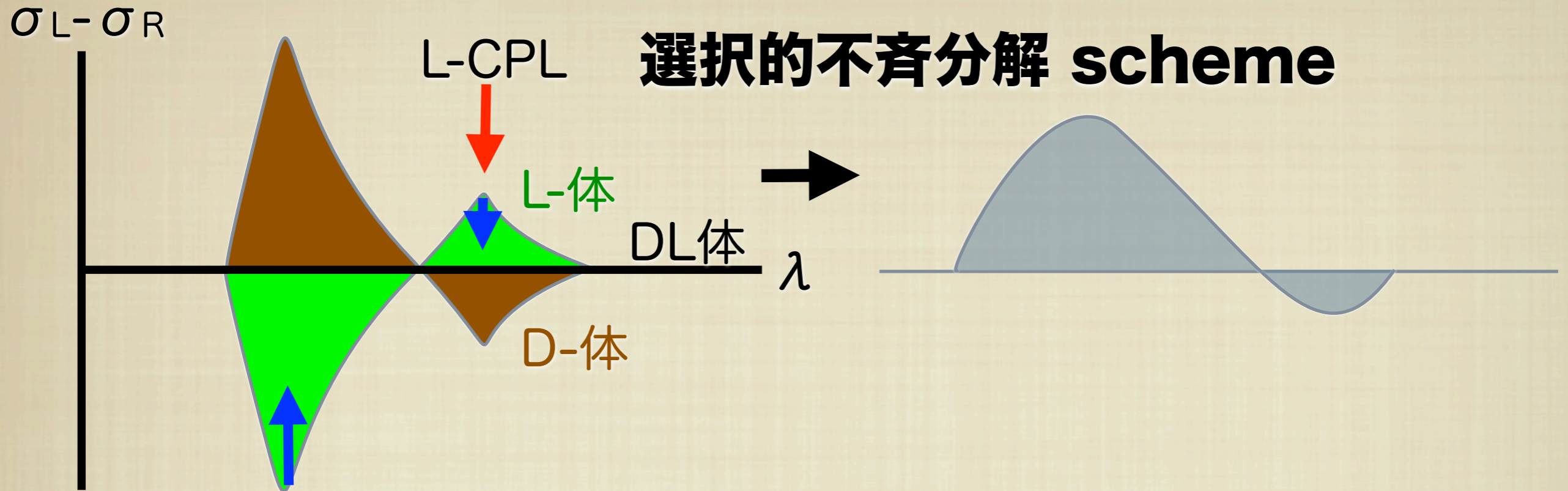


UVSOR-II FEL

$\lambda = 215 \text{ nm}$



円偏光照射による反応後のCD変化



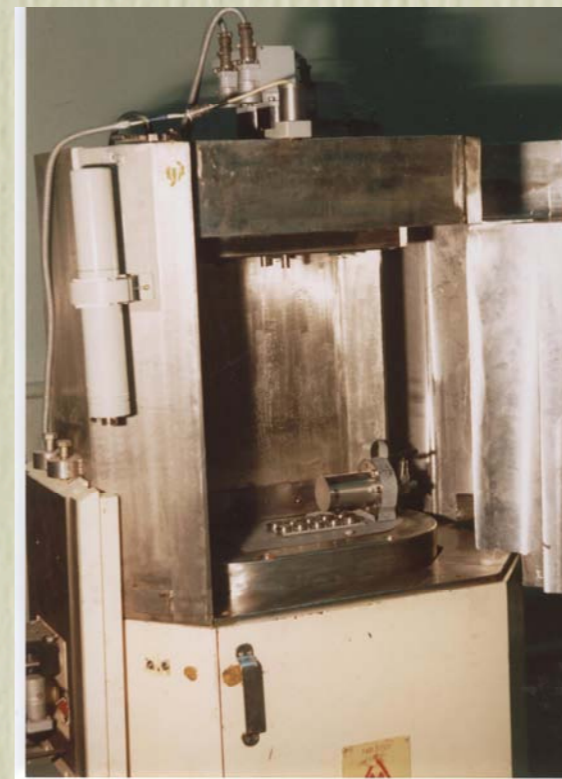
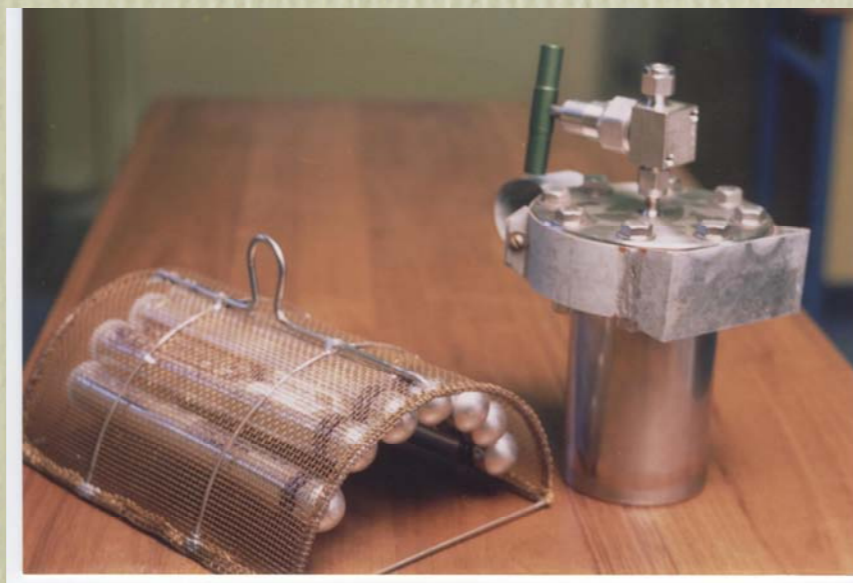
スピン偏極電子線 (β 線) 照射実験

β -ray Source: Russian Federal Nuclear Center
Chelyabinsk-70 (Snezhinsk)

$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ (50 Ci) Electron energy 0.1 MeV

Irradiation Dose 2.5×10^5 Gy

β -Rays Irradiation
in Snezhinsk, Russia



- Amino acid metal complexes or amino acid precursors were irradiated with high flux β -rays from a ^{90}Sr - ^{90}Y source (50 Ci) at Snezhinsk, Russia.

まとめ（実験1）

アミノ酸前駆体を含む複雑有機物への円偏光光子線照射により不斉構造を発現させる実験を行った。

- ・左右円偏光照射により対称なエナンチオ過剰が観測された。左右円偏光の吸収差による単純な不斉分解だけでは説明できず、複雑有機物中に何らかの不斉構造が発現したことが示唆される。**

まとめ（実験2）

α 水素アミノ酸および α メチルアミノ酸のラセミック薄膜への円偏光照射により不斉構造が発現させる実験を行った。

- α メチルおよび α 水素アミノ酸のいずれにおいても、左右円偏光照射により対称な光学異方性が観測され、不斉構造が発現したと考えられる。**
- 左右円偏光の吸収差による単純な不斉分解だけではなく、分子のconformation変化などの構造変化が誘起された可能性が示唆される。**

円二色性スペクトルの第一原理計算手法

Gaussian 03 (on SX6i)

- 基底関数系 は6-31Gとし、分極関数として水素以外の元素にd関数、水素にp関数を取り込んで計算
- 計算手法は、B3YLPを使用

STO-3G (最小基底系)

最低限の基底関数系のみを考慮した基底関数系

H:1s C : 1s2s2p

6-31G (分極基底系)

高い基底関数系までを考慮した基底関数系

H:1s+2S C:1s2s2p+3d

HF (Hartree-Fock)法

S l a t e r 行列式で電子状態を扱う→電子雲的な扱い。電子相関は扱わない。

B3YLP法 (Becke, Lee, Yang)

交換関数としてBeckeの汎関数、相関関数としてLee, YangとParrの関数を用いる。密度勾配補正汎関数を追加。

円二色性と旋光強度

計算 旋光強度 $R_{ij} = \frac{(3 \times 10^3 \ln 10) hc}{32 \pi^3 N} \int_{band} \frac{\theta(\lambda)}{\lambda} d\lambda,$

測定 円二色性 $\theta(\lambda) \cong 3300(\epsilon_L - \epsilon_R),$

分子吸光係数: ϵ_L, ϵ_R

$R_{ij} = \text{Im} \{ \langle j | \boldsymbol{\mu}_e | i \rangle \langle i | \boldsymbol{\mu}_m | j \rangle \}$ $R_{ij}: i \rightarrow j$ 遷移に対する旋光強度(rotatory strength)

$\boldsymbol{\mu}_e$: electric dipole \rightarrow 遷移 $\boldsymbol{\mu}_m$: magnetic dipole \rightarrow 旋光

$$\boldsymbol{\mu}_e = \alpha_i \mathbf{E} + \gamma_i \mathbf{H} - \frac{\beta_i}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t},$$

$$\boldsymbol{\mu}_m = \kappa_i \mathbf{E} + \gamma_i \mathbf{H} + \frac{\beta_i}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$$

$$\alpha_i = \frac{2}{3h} \sum_j \frac{\nu_{ji} |\langle i | \boldsymbol{\mu}_e | j \rangle|^2}{\nu_{ji}^2 - \nu^2},$$

$$\kappa_i = \frac{2}{3h} \sum_j \frac{\nu_{ji} |\langle i | \boldsymbol{\mu}_m | j \rangle|^2}{\nu_{ji}^2 - \nu^2}$$

$$\gamma_i = \frac{2}{3h} \sum_j \frac{\nu_{ji} \text{Re} \{ \langle i | \boldsymbol{\mu}_e | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\mu}_m | i \rangle \}}{\nu_{ji}^2 - \nu^2},$$

$$\beta_i = \frac{2}{3h} \sum_j \frac{\text{Im} \{ \langle i | \boldsymbol{\mu}_e | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\mu}_m | i \rangle \}}{\nu_{ji}^2 - \nu^2}$$

$$\nu_{ji} = \frac{E_{ji}}{h}, \quad \nu = \frac{\epsilon}{h}, \quad \epsilon : \text{photon energy}$$

結論

- 円偏光照射実験結果は、不斉起源に関する **Cosmic scenario** を支持する。
- 第一原理量子化学計算により円二色性スペクトルに寄与する電子遷移を解析することが可能となった。

今後の予定

- **他の種類のアミノ酸や生体有機物への偏極量子ビーム、特に短波長の円偏光光子線、および、スピン偏極方向制御可能な偏極電子線を用いた照射の不斉発現の比較実験、追実験を「早急に」行う。**
- **世界各地の放射光円二色性ビームラインでの測定を試みる。**
- **円偏光照射により発現する不斉構造と円二色性スペクトルとの関連を量子化学計算を用いて明らかにし、不斉発現機構を解明する。**
- **パリティ非保存の計算に手をつける。**

Acknowledgements

CPL & PE irradiation

**T. Ogawa, S. Shima,
T. Suzuki, Y. Ohbayashi,
T. Kaneko, K. Kobayashi;
H. Mita;
M. Adachi, M. Katoh;
N. Yamamoto, M. Hosaka;**

*Yokohama Natl. Univ. (Japan)
Fukuoka Inst. Technol. (Japan)
UVSOR (Japan)
Nagoya Univ. (Japan)*

β -ray irradiation

**G. A. Gusev, N. G. Poluhina,
V. A. Tsarev;
T. Saito;**

*Lebedev Phys. Inst. (Russia)
Inst. Appl. Sci. (Japan)*

SR-CD measurement

**Ü. Meierhenrich;
S. V. Hoffman;
J. H. Bredehöft;**

*Univ. Nice-Sophia (France)
Univ. Aarhus (Denmark)
Univ. Bremen (Germany)*

Acknowledgements

Quantum chemistry calculation

F. Kaneko

Kobe Univ. (Japan)

Y. Ueno, H. Shonojima;

NTT Lab. (Japan)

General discussions on chirality

Y. Izumi, M. Tanaka,

K. Nakagawa

Kobe Univ. (Japan)

H. Yabuta, Y. Inoue

Osaka Univ. (Japan)

Special thanks to

Prof. Haruhiko Noda