

アイスダスト上でのアミノ酸の光学異性体過剰の起源 Origin of enantio-excess for amino-acid on ice dust

副島浩一^{*1}, 中井陽一², 渡部直樹³

¹新潟大学理学部, 〒950-2181 新潟市西区五十嵐二の町 8050

²理化学研究所, 〒351-0198 和光市広沢 2-1

³北海道大学低温科学研究所, 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目

Koichi SOEJIMA^{*1}, Yoichi NAKAI², Naoki WATANABE

¹Niigata University, Faculty of Science, 8050 Ikarashi-ninocho, Niigata 950-2181

²RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako 351-0198

³Hokkaido University, ILTS, 19-8 Kita, Sapporo 060-0819

1 はじめに

地球上すべての生命体内のアミノ酸がL体の光学異性体のみから成る、いわゆるホモキラリティの特徴を有することは広く知られているが、その起源および理由は未だ謎のままである。星間空間での分子進化過程、特に星間塵表面の化学物理プロセスで、L体とD体の存在比に差（光学異性体過剰）がわずかに生じ、その「種」が地球に入りホモキラリティが発現したとする「地球外起源」シナリオは、長年の科学的根拠の積み重ねにより、現在その謎の真相に迫る有力な仮説の1つとなった。円偏光照射環境下の氷星間塵表面での光不斉反応によって光学異性体過剰が発現するこのアイデアに対してこれまでおこなわれた実験的検証^{(1),(2)}では、主にクロマトグラフ法や光吸収スペクトル観測などの分析法が使用されてきた。これら従来の分析法では、L/D体分別の感度および精度が不足しているため、わずかに生じる光学異性体過剰の発現を観測できず、その真偽について十分な検証ができていない。さらにクロマトグラフ法には、光照射過程から分析過程に移行する際の「汚染」の影響を完全に排除できない欠点もある。「地球外起源」シナリオに対する満足のいく実験的検証には、これらの問題がすべて解決された新しい発想に基づく高感度かつ高精度な測定方法の開発が不可欠となる。

そこで我々のグループでは、キラル分子から放出される光電子の角度分布に現れる円二色性を利用して、光学異性体識別の高感度、高精度化を実現する全く新しい分析法の開発を進めて

いる。この分析法は、原理的に単分子検出が可能となるため、従来法と比べて桁違いの感度向上が期待でき、さらに真空内で加熱蒸発なしにその場観測で光学異性体過剰率を決定できる特徴を合わせ持つ。この分析原理の妥当性の検証と分析装置の開発を、主に BL-28B を使用しておこなっている。今回は、気相試料を用いた原理検証実験について報告する。

2 実験

現在開発を進めている装置では、キラル分子が持つ特性「左・右円偏光に対する光電子の空間的分布の相違」（角度分解円二色性：Circular Dichroism on Angular Distribution: **CDAD**）から光学異性体過剰率を決定する新しい原理を採用している。この原理の最大のポイントは、【キラル分子のL/D体分別が、円偏光の入射光軸に対する光電子の放出角度分布のみの情報で可能になること】⁽³⁾である。これは、左・右円偏光照射で生じる光電子の放出角度分布の解析によりキラル分子の光学異性体過剰率の決定が可能となることを意味する。

図1に実験装置の模式図を示す。装置は主に排気系、ガス導入系、飛行時間型電子エネルギー分析器 (e-TOF) から成る。チェンバー内には地磁気遮蔽のため厚さ1.5mmの μ メタルを使用した磁器

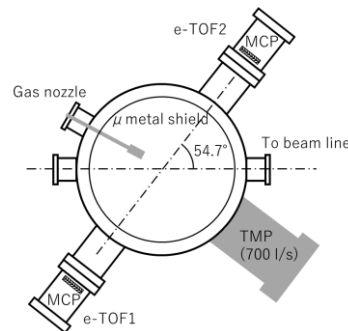


図1 「実験装置模式図」

シールドが設置してある。チェンバー中心の磁場強度は20mGであり、十分な磁場遮蔽効果が確認された。ガスノズル先端には孔径10 μ mのキャピラリープレートが設置され標的ガス流の平行度を確保している。2台のe-TOFが相対角180°の相対する位置関係で放射光に対して54.7°のマジックアングルに配置されている。時間分解実験となるため、ハイブリッドモード運転時に実験をおこなっている。孤立バンチからの放射光だけを切り出す目的でX線パルスセレクターを試用してみたが、この実験に必要な光強度が得られなかったため使用を見送った。その代わりに、電気的な孤立バンチの切り出しをおこなっている。すなわち、リングのRF信号を利用して孤立バンチに対応したゲート信号を生成させ、e-TOFからの信号とコインシデンスを取る方法である。この際、バンチトレイン由来の放射光でたたき出される低速電子の検出器への侵入を防ぐことが重要になることが分かった。

3 結果および考察

図2に気相Rカンファを試料ガスとして得られた光電子スペクトルを示す。実験はBL28Bでおこなった。光のエネルギーは31eV、円偏光のC+モードで、データため込み時間を2時間に設定しておこなった測定である。赤線がe-TOF1、青線がe-TOF2から得られた光電子エネルギースペクトルである。

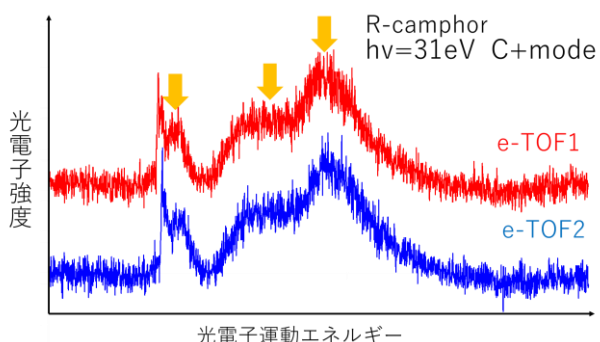


図2 「光電子スペクトル」

光電子の角度分布はM1相互作用まで考慮すると、以下のように表される⁽³⁾。

$$I(\theta) = \sigma(\nu)/4\pi \{1 - \beta P_2(\cos\theta)/2 + \eta C \cos\theta\}$$

ここで β および η はそれぞれE1およびM1による非対称パラメータである。また、 C は円偏光度である。本実験の放射光に対するエネルギー分

析器の設置条件では第2項がゼロになるため、光電子の角度分布からM1による寄与、すなわち軌道角運動量由来の磁気能率情報、を引き出すことができる。またこの式からは、相対角180°の相対する位置に配置された2つのエネルギー分析器で得られるスペクトルが、お互いに円偏光度の符号を変えた測定結果に対応することが簡単に理解できる。すなわち、2つのスペクトルの差はそのままCDとなる。図2を見て分かるように、統計が不十分で2つのスペクトルに大きな違いは確認できない。しかし、図中黄色矢印で示したエネルギー付近にスペクトル構造の違いが期待できそうである。一方、既報⁽⁴⁾のRカンファの光電子スペクトルおよびピーク強度の光エネルギー依存性を本測定結果と比較したところ、エネルギー分解能は悪いものの、ほぼ同じ形状、光エネルギー依存のスペクトルが取得できたことが確認された。これは、信号処理系を含む実験セットアップの妥当性を裏付けるものとして解釈している。

4 まとめ

カイラル分子のCDADを利用する新しい原理で光学異性体過剰率を決定する、これまでにない装置の開発を進め、信号処理系を含めて開発実験装置の妥当性の確認ができた。これからは実験条件や装置の各部調整を進め、より高いレベルでの装置の完成を目指し、低温吸着分子に対するCDAD測定に挑戦する予定である。

謝辞

新しい原理に基づく装置開発は前例がなく試行錯誤で進めざるを得ない。それを少人数体制でおこなっている我々のグループにとってPFスタッフのサポートは必須である。実験準備やビームタイム中の各段階で毎回大変お世話になっている。特に足立(純)さん、小澤さんには感謝申し上げたい。

参考文献

- (1) J. Takahashi et al., Int. J. Mol. Sci., **10** 3044 (2009),
- (2) P. Modica et. al., Astrophys. J., **788** (2014)
- (3) N. Bowering et al., Phys. Rev. Lett., **86** 1187 (2001)
- (4) L. Nahon et al., J. Chem. Phys., **125** 114309 (2006)

*soejima@env.sc.niigata-u.ac.jp