

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的萌芽

研究期間：2011～2012

課題番号：23655018

研究課題名（和文） 偏光テラヘルツ波による結晶のキラリティー制御

研究課題名（英文） Control of the crystal chirality with using polarized THz wave

研究代表者

丹野 剛紀 (TANNO TAKENORI)

秋田大学・ベンチャーインキュベーションセンター・准教授

研究者番号：70390721

研究成果の概要（和文）：左右対称な分子が基板の上に積み重なって右螺旋あるいは左螺旋の結晶を作る最初の段階において、偏光した（電界の向きがそろった）テラヘルツ帯（周波数が 1 兆ヘルツ前後）の電磁波を照射することにより、その螺旋の向きを制御する実験を試みた。この実験に適した分子や基板の組み合わせの候補を絞り込み、照射実験を行うための装置も構築した。目下、照射実験を繰り返しているが螺旋の向きを制御するに至っていない。

研究成果の概要（英文）：It has been tried to control the chirality of the crystal consisting from achiral molecules by irradiation of polarized terahertz wave at the early stage of the crystal growth. Suitable combinations of the compounds and the substrates for this experiment were chosen, and the equipment was constructed. Irradiation experiments have started and the control of the chirality has not been achieved yet.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：物性学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：結晶構造，テラヘルツ波，超分子化学，結晶成長，不斉

1. 研究開始当初の背景

地球上の生体の不斉の起源と増幅の過程の解明は、パスツール以来、長年にわたって多くの研究者の関心を惹きつけてきたテーマである。今日の主流の考え方では、はじめごくわずかなエナンチオマー過剰 (ee) の化合物や結晶があって、これをキラル源として不斉合成反応あるいは不斉自己増殖反応などが展開していき、ついに今日のような 100% ee の状態に至ったとされている。不斉の起源についてこれまで諸説が提出されている。L 体がわずかに過剰な状態である種のアミノ酸が隕石に付着して地球にやってきたという地球外由来説や、熱的な揺らぎで一方が偶然に過剰になったことが起源である

とする熱的揺らぎ起源説が代表的である。

アキラルな有機化合物から成るキラル結晶も不斉の起源を説明するひとつの候補とされている。要するに、アキラルな有機化合物からなるキラル結晶が、アミノ酸のような不斉分子の不斉合成を触媒したというシナリオである。

アキラルな有機化合物の中には、その結晶がキラル空間群に属し、結晶状態においてのみキラリティー（右巻き結晶／左巻き結晶）を示すものがある。本課題で試みるシンプルな方法によって結晶のキラリティーが任意に決められ、一方のキラル結晶が選択的あるいは優先的に得られることが実証できれば、生命のルーツを考える上でも重要な一歩になるし、工業的にも不斉合成の分野で有益な

技術に発展することが大いに期待できる。

本研究で用いる光源はテラヘルツ波である。分子結晶の成長に際しては分子間相互作用がもっとも重要な要素であり、分子間振動の周波数はテラヘルツ帯にある。したがって適切な条件のもとでのテラヘルツ波の照射は有機結晶の結晶成長に一定の作用があると推定される。その“適切な条件”次第では結晶のキラリティーも決められるというアイデアが本課題の基礎となるコンセプトである。

昨今、テラヘルツ技術は急速に進歩したが、研究のほとんどは光源開発とそれを用いた分光・撮像であり、本研究のように物質に作用させる種のもははまだ無く、この点においても本研究は挑戦的であり先駆的であると言える。

2. 研究の目的

アキラルな有機化合物の中には、その結晶がキラリ空間群に属し、結晶状態においてのみキラリティーを示すものがある。アキラルな有機化合物が基板上に堆積しキラリ結晶が成長する過程の最初期に直線偏光テラヘルツ波を照射することによって分子層の配向が制御でき、結果として結晶のキラリティーを決定できることを実証することが本研究課題の目的である。

地球上の生命のキラリティーの起源が何であったのか。この問いに対する答がはっきりと疑いなく判明することは、所詮ありえない。しかし、この問いそのものは非常に明快で、そのためにパストゥール以来、長いあいだ人々の好奇心を呼び起こす力を保ち続けてきた。そこで、我々にできることは、“もっともらしい”シナリオを可能な限り多く目の前に並べて、それを限られた痕跡と人間だけが恵まれた想像力とで吟味していくことである。

不斉の起源のシナリオが“もっともらしい”シナリオであるためには、必要な構成要素の数が少なく、それぞれがありふれたものであることが求められる。

本研究で提案するモデルに必要な構成要素は、有機化合物と溶媒以外には偏光と基板だけであり、すべてがアキラルである。偏光は宇宙物理学的な作用でも発生するし、鉱物からの反射でも得られるありふれた現象である。基板はさしあたり鉱石と考えていいだろうから、いずれも天然にありふれている。したがって、この提案シナリオは“もっともらしい”ということになる。たとえば、空から偏光が射ってきて天然の鉱石に当たったときに、その鉱石の表面は、有機化合物を含む溶液で濡れていて、そこで結晶成長が進行

したというシナリオが描けるのである。

もうひとつ重要な点は、偏光と結晶との相対的な配置関係というマクロな状況がキラリティーを決定するという点である。たとえば、熱的な揺らぎによって偶然、アミノ酸などの一方のエナンチオマーが極めてわずかに過剰に生成されたとする説があるが、このような揺らぎによるミクロなスケールでの現象は、統計的に、いつかそのうち逆方向の揺らぎによって相殺されるという確率が非常に大きい。これに対し、マクロなスケールでの出来事は、全く同じ状況が向きだけ逆になって再現され、逆のエナンチオマーがちょうど等しい量だけ生成されるという確率は極めて低い。

このように構成要素がシンプルでありながらマクロなスケールで一方のエナンチオマーを過剰に生み出せるメカニズムは、不斉の起源のシナリオとしても非常に“もっともらしい”。

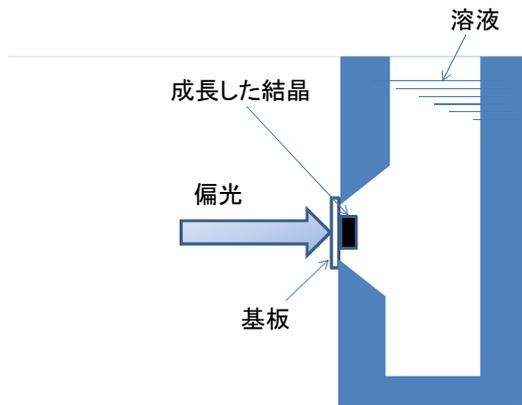
この“もっともらしい”シナリオが実際に起こりうるのだということを示すことが本研究の最終的な狙いである。

3. 研究の方法

キラリ結晶を作るアキラルな有機化合物には、芳香族化合物、ジアリル誘導体、多環式芳香族化合物、ヘテロ環化合物、キノン類から分子間複合体に至るまで種々あるが、本研究ではこれらの中から、室温程度かそれ以下の温度で溶液から析出することができること、基板の方位に応じて配向して堆積することなど、いくつかの要件を満たす物質を結晶成長実験とデータベース検索によって探索し、後段の偏光テラヘルツ波照射実験に用いる数種類の化合物を選定した。

偏光テラヘルツ波照射実験の光源にはタンネット・ダイオードを用いた。タンネット・ダイオード (TUNNETT diode) とはトンネル注入走行時間効果 (Tunnel Injection Transit Time) 負性抵抗ダイオードのことである。トンネル効果により電流を注入するので雑音が少なく高い周波数での室温連続発振が可能であり、軽量・コンパクトなためアプリケーションへの適応性が高い。またタンネット・ダイオードから得られるテラヘルツ波は発振した段階ですでに偏光であり、本研究にたいへん適している。

下図のような容器を作成し、その中でアキラルな有機化合物からなる結晶を成長させ、照射するテラヘルツ波の偏光に関するパラメータを制御することによって、その結晶のキラリティーを決定する。



上図のようなセットアップで基板裏面からテラヘルツ波を照射し、結晶の析出が確認できたところで溶液を捨て、基板上の結晶を顕微鏡観察し、基板結晶の方位と偏光方向と結晶のモルフォロジーから判断されるキラリティーの、三者の相関を調べた。

4. 研究成果

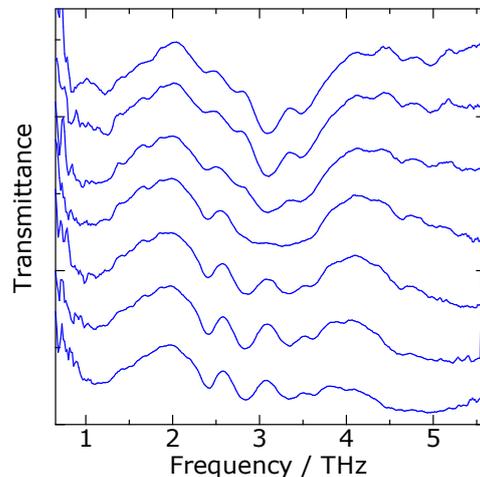
種々の面方位の Si や Ge 基板を用いて徐冷法あるいは蒸発法によってアキラル分子からなるキラル結晶の成長実験を行った。とくにアキラルな 2 種類の分子からなる共結晶がキラルな場合について多くの化合物を調べた。その結果、基板の結晶方位と一定の相関をもって堆積する系をいくつか見出した。下の写真は undoped Si(1 0 0) 基板上に堆積したアキラルな有機化合物の結晶であるが、同一基板上的異なる場所に堆積した二つの結晶が完全に平行であり、基板結晶の結晶方位と有機結晶の結晶方位に相関があることが明確にわかる。



水溶液を徐冷して結晶を得る方法は後段のテラヘルツ波照射実験では時間がかかりすぎて不適當に思われたので、有機溶剤を蒸発させて結晶が得られる系を選び、次の照射

実験に進んだ。

以下に述べる照射実験と並行し、各結晶のテラヘルツ分光測定も行い、テラヘルツ吸収スペクトルを計測した。測定には GaP 差周波発生型テラヘルツ分光測定装置をもちいた。測定範囲は 0.6 から 6 THz である。GaP 差周波発生によって得られるテラヘルツ波もまた偏光特性を有しており、数 mm 以上のサイズの板状結晶が得られた化合物については結晶を回転させながら測定をすることで振動の方向を知ることができ、振動モードの帰属に役立つ。たとえば次の図はエーテル溶液から蒸発法によって得た脂肪酸結晶 ($P2_1/a$) の透過率スペクトルである。薄片状の結晶を 15° 刻みに 0° から 180° まで回転させて測定した。いずれの吸収バンドも角度によって強度が変わっている。



量子計算なども援用し同定した振動モードのうち分子内振動に帰属されなかったものは分子間振動やフォノンということになり、その周波数は分子の堆積すなわち結晶成長の過程においてきわめて重要な振動周波数だということになる。

テラヘルツ波照射実験では多くの場合、一昼夜の照射で基板上に初晶が認められた。その基板の方位と偏光方向がなす角度と結晶のキラリティーの相関を記録し、一定の相関が現れる系を探したが、いまのところ見つからない。原因としては、①選んだ系が適當でないこと、②テラヘルツ波の周波数が適當でないこと、③テラヘルツ波のパワーが足りていないことなどが考えられる。

原因の①については、本研究期間の終了後も、本研究で構築した測定系を用いながら実験と研究を続けて、よりキラリティー制御されやすい系を探索する。

真の原因が②あるいは③である場合、新し

いテラヘルツ波光源が必要である。連続波発振可能なタンネット・ダイオードは周波数に制約があり、広帯域において周波数を変えられる GaP 差周波発生方式はパルス波しか出力できず、連続波を必要とする照射実験には使えない。したがって、これらとは別の光源を用いるか、それぞれのケースに応じた周波数のテラヘルツ波を発振するタンネット・ダイオードを揃えることが必要になるが、本助成の範囲では不可能であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) (予定) Takenori Tanno, Kyoko Umeno, Erino Ide, Kazuhiko Fujiwara, Nobuaki: Experimental and theoretical study on terahertz spectra of plastic crystals. 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 2013. 8. 25-30, Kobe.
- (2) (予定) Takenori Tanno, Ikumi Katsumata, Kyoko Umeno, Erino Ide, Kazuhiko Fujiwara, Nobuaki Ogawa: Phase transition of a plastic crystal observed using terahertz spectroscopy. Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry, 2013. 6. 18-21, Kyoto.
- (3) 丹野剛紀, 勝亦いくみ, 藤原一彦, 小川信明, 有機結晶の相転移のテラヘルツ分光, 第 73 回分析化学討論会, 2013. 5. 18, 函館.
- (4) 丹野剛紀, 超分子分光としてのテラヘルツ分光, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 2012. 9. 15-16, 秋田.
- (5) 丹野剛紀, テラヘルツ分光の超分子化学への応用, 第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2012. 5. 26-27, 札幌.
- (6) 丹野剛紀, テラヘルツ分光で何が見えたか, 秋田県 21 世紀エレクトロニクス応用研究会, 2011. 9. 6, 秋田.

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丹野 剛紀 (TANNO TAKENORI)

秋田大学・ベンチャーインキュベーション
センター・准教授

研究者番号：70390721