

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550007

研究課題名(和文) コヒーレント相互作用を利用したホモキラリティの研究

研究課題名(英文) Study on homo chirality by means of coherent interaction.

研究代表者

住吉 吉英 (SUMIYOSHI, YOSHIHIRO)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：50291331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波と分子のコヒーレント相互作用を利用したキラル分子のエナンチオマー間異性化反応制御への応用を目的としたマイクロ波分光装置を製作した。本分光装置は、試料導入部分に超音速分子線を用いており、コヒーレント相互作用を十分な時間持続させる事が可能である。OCSの最低遷移周波数をもつ純回転遷移をモニターして、コヒーレント相互作用による量子状態制御の実験を行った。この遷移周波数と一致するマイクロ波によって $J = 0$ と $J = 1$ の量子的混合状態を作り出し、更に、入射マイクロ波の照射時間を制御することで、その混合の比率を制御できる事を確認した。

研究成果の概要(英文)：A microwave spectrometer has been constructed for the purpose of manipulating an isomerization reaction between enantiomers of a chiral molecule by coherent interaction with microwave radiation. The spectrometer has been designed to have long duration of coherent interaction by introducing a molecular beam technique. Experiment of manipulating the molecular population by coherent interaction has been performed using the spectrometer, in which the rotational transition of the OCS molecule with the lowest transition frequency was monitored. It has been confirmed that state mixing between the two rotational states, $J = 0$ and $J = 1$, of OCS is implemented by coherent interaction and its mixing ratio can be manipulated by changing duration of the microwave pulse.

研究分野：化学

キーワード：ホモキラリティ コヒーレント相互作用 マイクロ波分光 自由誘導減衰信号

1. 研究開始当初の背景

アミノ酸のエナンチオマー間に見られる L 体のホモキラリティの問題は、異性化反応の問題とも密接に関連した、化学の中で最も興味ある課題のひとつである。近年、パリティ非保存に由来して、2 つのエナンチオマー間に微小なエネルギー差が存在し、これがホモキラリティの原因であるとする研究報告が注目を集めていた[1]。しかしながら、理論的に予想されるエネルギー差が非常に小さいため実験的検証には至っていない。いずれにせよ、エナンチオマー間の唯一の化学的性質の相違が旋光性である事から、何らかの光学的遷移による異性化反応がホモキラリティ発生の原動力になっていると考えられる。光(電磁波)との相互作用により、どのような異性化反応経路が存在し得るのかを検証する事で、この問題に対して本質的な寄与ができるはずである。

マイクロ波を用いたコヒーレント相互作用によって、回転遷移の始状態と終状態の波動関数が混合した量子状態を生成させる事が原理的には可能である。分子同士が無衝突の状態を実現する事ができれば、コヒーレント相互作用のこの性質を利用して、エナンチオマーの生成の制御と、アミノ酸のホモキラリティの問題に応用できるのではないかという着想に至った。

2. 研究の目的

異性化反応の系としてアミノ酸を例に挙げると、マイクロ波によるコヒーレント相互作用の時間を制御する事で、生成するエナンチオマー間の比率を自由に操作できる。このような制御は、従来の触媒を用いた不斉合成法では困難である。

ホモキラリティの問題に対して、様々な量子状態を経由した遷移モーメントの計測から、特異的に異性化効率の高い経路の存在を突き止め、光学的な遷移によるホモキラリティの可能性を実験的に検証すると同時に、コヒーレント相互作用を起こす電磁波の波長を適切に選ぶ事で、あらゆる異性化反応に応用できる、汎用性の高い光学的不斉合成技術への応用を追求することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

マイクロ波共振器中に、超音速ジェットを用いて分子間衝突の無いアミノ酸の分子集団を形成する。この分子集団に、2 つのエナンチオマー間を結ぶ遷移に共鳴したマイクロ波を照射する事で、コヒーレント相互作用を起こさせる。この時、アミノ酸の波動関数は 2 つのエナンチオマーの重ね合わせ状態となり、その混合比はラビ周波数で周期的に変化する。マイクロ波照射時間を制御する事でエナンチオマーの割合を自在に選ぶ事が可

能となる。初期状態では片方のエナンチオマーのみが存在していても、コヒーレント相互作用によってもう一方のエナンチオマーに完全に異性化させる事ができる。この手法を用いると、原理的にはマイクロ波の照射時間を制御する事で、任意の割合で 2 種類のエナンチオマーの混合比を操作できる。

4. 研究成果

(1) 「マイクロ波と分子のコヒーレント相互作用を起こすための分光装置の製作及びその性能評価」

① 「フーリエ変換マイクロ波分光装置の製作と性能評価」

マイクロ波領域の電磁場と分子のコヒーレント相互作用を利用したキラル分子の異性化制御への応用を目的としたマイクロ波分光装置を製作した。コヒーレント相互作用を用いて量子状態を操作するためには、コヒーレント相互作用の間、分子同士が無衝突の環境にある事が重要である。これを実現するためにジェネラルバルブ社の電磁弁を用いた超音速分子線装置を開発し、それを 2 枚のアルミ製凹面鏡から成る共焦点型のマイクロ波共振器と組み合わせる事でフーリエ変換マイクロ波分光装置を作製した。超音速装置で無衝突状態を実現した事により、約 500 マイクロ秒の間、自由誘導減衰信号を持続させる事が可能となった。また、この共振器の Q 値は 7000 程度あるため、発信器として用いているシンセサイザーの微力出力を共振器内で効率良く増幅できる。そのため比較的永久双極子モーメントの小さな分子も研究対象とできる。更に、共振器のミラー間隔は、1 ミクロンの精度でコンピュータ制御されており、これは 0.5 kHz の周波数精度で共振器内の縦モードの選別を可能にしている。共振器のミラー間隔は完全にコンピュータ制御されており、入射マイクロ波の周波数に対する共振条件の探査は自動化されている。これによって周波数引掃も完全自動化が可能になっている。コヒーレント相互作用によって効率良く量子状態を制御するためには、遷移周波数に入射マイクロ波の周波数を共鳴させる必要がある。様々なキラル分子を観測対象とするためには、回転遷移の周波数探査が必要であり、そのためには自動周波数引掃が必要不可欠の機能である。

平成 25 年度までに分光装置の基本的な部分の開発を終え、最終年度の平成 26 年度は更なる感度向上を目指した改良を行うと同時に、コヒーレント相互作用による量子状態制御の検証実験を行った。感度向上の工夫としては、励起マイクロ波パルスの位相と自由誘導減衰信号の位相間の安定化を図った。具体的には、マイクロ波シンセサイザーの 10 MHz の水晶発信器の基準信号を分周して、10 Hz のパルス信号を発生させ、それを励起

用マイクロ波パルスの制御信号およびデータサンプリングのトリガーパルスとして用いる事で、これら2つの位相を 10^{-9} 秒の精度で制御する事ができた。これにより、長時間の信号積算が可能となり、実質的な検出感度の向上につながった。具体的には、天然同位体存在比が0.047%のOCSの同位体種の最も低周波数に現れる $J = 1 - 0$ の純回転遷移を、15分の積算時間で、S/N比10で観測できる事を確認した。また、本装置では、超音速分子線を用いて、分子の分布をエネルギーが最低の量子状態に集中させることで高感度化を図っている。アルゴンガスをキャリアとして用いて、圧力比で0.5%程度OCSを含む混合ガスを、押し圧2atmで真空槽に噴射する事で、OCSを数ケルビンの極低温に冷却できる事を確認しており、冷却効果の検証として、希ガスのAr原子とOCSがファンデルワールス力によって1対1で結合した分子クラスターAr-OCSの検出に成功している。

②「コヒーレント相互作用による量子状態制御実験の試み」

OCSの最低周波数に現れる純回転遷移($J = 1 - 0$)を利用し、入射パルスマイクロ波の照射時間を変化させる事で、コヒーレント相互作用によって分子の分布を制御する実験を行った。自由誘導減衰信号が最大となるマイクロ波パルスの時間幅が1.5マイクロ秒であった。この状態は、マイクロ波とのコヒーレント相互作用によって、 $J = 0$ と $J = 1$ の回転状態が1対1の割合で量子的に混合している状態に対応している。この時のマイクロ波パルスの条件を $\pi/2$ パルス条件という。この条件から、更にマイクロ波パルスの幅を広げていく(相互作用時間を長くすると、パルス幅が2.7から3.0マイクロ秒の条件において、自由誘導減衰信号強度が最小となった。このときOCSの分布が、マイクロ波照射前の熱平衡の分布を除いて、 $J = 1$ の状態にほぼ100%分布が移ったことに対応している。この時のマイクロ波パルスを π パルス条件という。この実験から、今回作製した装置によって、容易に分子の分布をマイクロ波によるコヒーレント相互作用で制御できる事が確認できた。ただし、 π パルス条件においても完全に自由誘導減衰信号が消失しなかった。これは、分布の制御がまだ完全ではない事を表している。その主な原因として、入射マイクロ波パルス幅を制御している半導体スイッチの応答速度が十分でないことが挙げられる。現状では応答時間が0.1マイクロ秒程度に制約されているが、これは観測している自由誘導減衰信号の1周期の時間と同程度である。半導体スイッチの応答速度を現在のものより一桁程度高速にできれば、量子状態をより精度良くコントロールできると期待される。

更に、本装置による量子状態制御実験を、

キラルなアミノ酸であるアラニンに適用することを試みた。アラニンは常温で固体であり、その蒸気圧は非常に低いので、これを真空槽に導入するためには、加熱するなどして気化させる必要がある。電磁弁の一部にヒーターを巻いて200度程度まで加熱し、試料を真空槽内に導入する事を試みた。しかし、電磁バルブの先端部分はシール用オーリングの耐熱性の問題もあり、高温にできなかった。そのため温度が低い先端部分に試料が付着し、直径0.8mmのガス噴出穴が塞がってしまうという不具合が発生し、アミノ酸の自由誘導減衰信号を観測することは出来なかった。今後は、レーザーアブレーションなどを導入して、固体試料を効率良く気化させる工夫が必要である。

(2)「分光データから分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定するプログラムの開発」

キラル分子単体のエナンチオマー間異性化反応制御だけでなく、キラル分子のエナンチオマー同士がクラスターを形成することによって対称性が崩れ、その結果エナンチオマー間の異性化反応が促進される可能性がある。本研究では、そのようなクラスター形成によって発現する異性化過程も研究対象としている。そのような効果について、そのメカニズムの詳細を調べるためには分子間相互作用ポテンシャルの正確な情報が必要不可欠となる。そこで、分子間振動ダイナミクスを直接考慮することで、分子クラスターの分光データから分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定する解析プログラムを開発した。この解析手法は、マイクロ波分光や赤外分光などの分光データの同時解析から、精密な分子間ポテンシャルを決定するというものである[2]。本研究で対象とするアミノ酸分子は窒素原子を含んでいるが、これはマイクロ波スペクトル中に超微細分裂を引き起こす。この超微細構造は分子間振動の影響を強く受けるため、分子間相互作用を決定する上で重要な情報を与える。今回開発した解析プログラムのハミルトニアンには、超微細相互作用を考慮しており、純回転スペクトルの超微細構造の情報を利用して分子間ポテンシャルを決定する事ができる。

<引用文献>

- [1] M. Quack, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol.41, 4618 (2002)
- [2] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, vol.142, 024314 (2015)

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)

[雑誌論文] (計10件)

①住吉吉英、遠藤泰樹、Three-dimensional

potential energy surface of Ar-CO, Journal of Chemical Physics, 査読有、vol.142、論文 No.024314、2015年、全11ページ、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4905268>

②新井田千聖、中島正和、住吉吉英、大島康裕、高口博志、遠藤泰樹、Fourier-transform microwave spectroscopy and determination of the three dimensional potential energy surface for Ar-CS, Journal of Chemical Physics, 査読有、vol.140、論文 No.104310、2014年、全8ページ、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4867972>

③小山貴裕、中島正和、住吉吉英、遠藤泰樹、Pure rotational spectroscopy of the H₂O-trans-HOCO complex, Journal of Chemical Physics, 査読有、vol.138、論文 No.204318、2013年、全8ページ、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4807749>

④須磨浩介、住吉吉英、遠藤泰樹、Force-field calculation and geometry of the HOOO radical, Journal of Chemical Physics, 査読有、vol.139、094301 2013年、全7ページ、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4819323>

⑤石黒正純、原田賢介、田中桂一、田中武彦、住吉吉英、遠藤泰樹、Fourier-transform microwave spectroscopy of the H₂-HCN complex, Chemical Physics Letters, 査読有、vol.554, pp.33-36、2012年、<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.012>

⑥小山貴裕、住吉吉英、遠藤泰樹、Pure rotational spectra of the CO-trans-HOCO complex, Journal of Chemical Physics, 査読有、vol.137、論文 No.154307、2012年、全6ページ、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4758528>

〔学会発表〕(計5件)

①住吉吉英、遠藤泰樹、The three-dimensional potential energy surface of Ar-CO, International Symposium on Molecular Spectroscopy 69th meeting、イリノイ州立大学、アメリカ合衆国、2014年6月20日

②田中桂一、石黒正純、原田賢介、住吉吉英、中島正和、遠藤泰樹、H₂-DCN 分子錯体のマイクロ波分光、第14回分子分光研究会 東京大学駒場キャンパス、2014年5月17日

③住吉吉英 (依頼講演)、高分解能分光法による活性化学種の研究、活性種化学分科会 (化学工業会反応工学部会)、2012年12月17日 群馬大学工学部桐生キャンパス

④小山貴裕、中島正和、遠藤泰樹、住吉吉

英、Observation of the pure rotational spectra of the H₂O-trans-HOCO complex, International Symposium on Molecular Spectroscopy 67th meeting、オハイオ州立大学、アメリカ合衆国、2012年6月18日

⑤新井田千聖、中島正和、遠藤泰樹、住吉吉英、大島康裕、高口博志、FTMW spectroscopy and determination of the 3-D potential energy surface for Ar-CS, International Symposium on Molecular Spectroscopy 67th meeting、オハイオ州立大学、アメリカ合衆国、2012年6月18日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

住吉吉英 (SUMIYOSHI, Yoshihiro)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：50291331