

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21169

研究課題名(和文)超高速分子運動制御によるエナンチオ選別法の開拓

研究課題名(英文)Enantio-selection by ultrafast control of molecular motion

研究代表者

大島 康裕 (Ohshima, Yasuhiro)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：60213708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：異なるエナンチオマーは互いに鏡像関係の構造を有し、振動・回転エネルギー準位は同一で、この点では全く区別できない。しかし、3次元空間中の「方向性」では明確な差異が存在する。通常の気体中では配向がランダムで方向性の情報は失われてしまうが、分子がそろって回転する状態を作り出せば、キラリティについての情報を引き出すことができる。本研究では、2つのアングルでイオン画像を観測可能な実験配置を用いて、超高速回転運動制御と空間配向を高い時間分解能で計測するクーロン爆発イメージングとを組み合わせ、エナンチオ特異的な超高速回転ダイナミクスを世界に先駆けて検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、適切な運動状態制御を行うと、2つの異なるエナンチオマーがピコ秒程度の極短時間領域で異なる振る舞い示すことが実験的に明らかになった。本成果は、超高速エナンチオ選別への道を拓くものであり、キラリティの変換(ラセミ化)は量子論的にはどのように捉えられるか等の未解決のまま残されている根源的問題にアプローチする有力な手段を提供するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Two enantiomers possess structures that are mirror-images to each other. Their rotational and vibrational energy levels are identical, and thus they cannot be distinguished.

However, the directionality in three-dimensional space of them shows clear difference to each other. In an ordinarily gas-phase condition, such directionality is smeared out by an ensemble average, while information pertinent to chirality can be kept when all the molecules rotate coherently. In the present study, we have succeeded in clearly capturing enantio-selective ultrafast molecular rotational dynamics for the first time, by adopting coherent control of molecular rotation and ion-imaging observation of molecular orientation with high-spatiotemporal resolution.

研究分野：物理化学

キーワード：キラル選択 超高速分光 イオンイメージング 回転コヒーレンス

1. 研究開始当初の背景

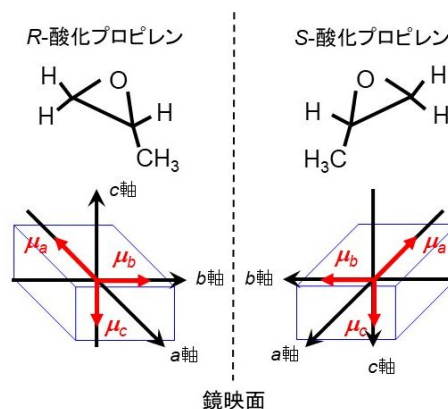
分子のキラリティは、科学の多様な分野で重要な役割を有している。例えば、生体を構成する糖・アミノ酸・タンパク質の全てが単一の光学異性体(エナンチオマー)であることの起源は、生命科学において大きな謎である。また、医薬品の過半数がキラル化合物であり、一方のエナンチオマーのみが薬理効果を示す場合が多いことから、「健康を支える科学」の根幹にも関わっている。そもそも、右手分子と左手分子には物理的に違いがあるのか、さらに、キラリティの変換(ラセミ化)は量子論的にはどのように捉えられるか等、根本的な問題が未解決のまま残されている。分子のキラリティの識別ならびにエナンチオマーの割合(不斉過剰度, enantio-excess: ee)の決定には、クロマトグラフィーならびに円二色性(circular dichroism: CD)測定がもっぱら利用されている。クロマトグラフィーでは、多量のサンプルが必要であり、また、計測にも時間がかかる。CDは、電気双極子相互作用と磁気双極子もしくは電気4極子相互作用に由来する高次の効果であるため、通常の吸収に対して 10^{-4} 程度の寄与しかなく、有意な測定を行うには高濃度のサンプルが必要となる。これらの制約から、高濃度なサンプルを準備することが本質的に困難である気相の条件では、キラリティ識別や ee 測定は、これまでほとんど行われてこなかった。

2. 研究の目的

気相分子の計測は、環境の影響を受けていない分子自体の性質を調べることができるために、キラリティに関する根本問題に挑戦する上で理想的である。つい先ごろ、円偏光を用いた光子スペクトルの測定[1]、ならびに、マイクロ波領域の和周波発生を観測[2]という新しい方法論が開発され、気相における分子キラリティの研究がようやく可能となった。ただし、絶対配置の決定は極めて困難であること[1]、高速現象の追跡を行うには時間分解能が不足していること[2]等、解決すべき課題も多い。本研究計画は、従来までとは全く異なる原理に基づいて、高感度、高時間分解能、かつ、絶対不斉配置の決定をも可能とする、気相分子キラリティの高精度識別法を開発し、分子キラリティの根本問題に挑戦することを目的とした。

3. 研究の方法

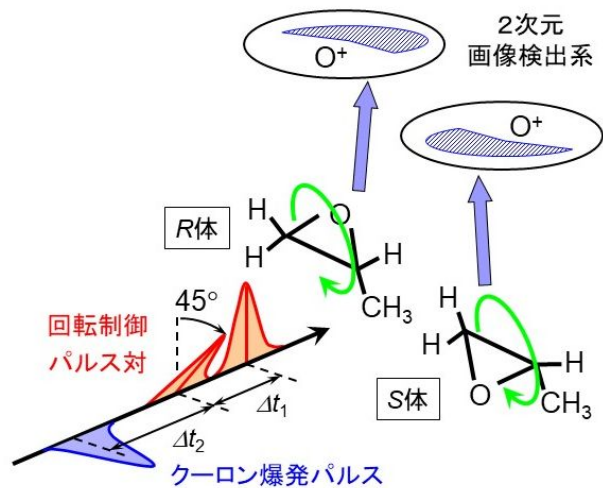
(1) 分子キラリティ識別のための基本的アイデア キラル分子の異なる2つのエナンチオマーは互いに鏡像関係の構造を有するために、その振動や回転のエネルギー準位構造は同一となり、この点では全く区別がつかない。しかし、双極子モーメントベクトル μ の分子固定座標系 (a, b, c) への射影成分を考えると、図1が示すように、成分のうちの1つ(図中では μ_c) が右手系と左手系では互いに符号が逆となる。同様に、分極率テンソル α の非対角成分のうちの2つ(例えば α_{bc} , α_{ac}) も、右 左で符号が反転する。よって、偏光方向やタイミングを適切に調節した光電場と相互作用させることにより、実験室系での分子の回転運動状態を、右手分子と左手分子で異ならせることが可能となる。この際、極短パルス光を利用すれば、ピコ秒の時間スケールで分子配向が変化する運動状態である回転量子波束が生成されるが、その時間発展において、右手分子と左手分子とで、互いに反対方向を向く瞬間が実現される。このタイミングを見計らって、実験室系における分子の向きに関する何らかの情報を得ることができれば、分子のキラリティが識別可能となる。



【図1】2つのエナンチオマーに対する分子固定座標系

(2) 具体的な測定法 本研究では、高強度パルス光による励起によって、キラル分子が揃って右もしくは左に回転する量子波束の生成を行った(図2)。このような分子集団の運動状態は励起レーザーの進行軸回りのラセン状の回転であり、系全体としてはキラリティを有することになる。よって、右手分子と左手分子では運動の状態が異なり、前述のように空間配向が互いに反対となる瞬間が現れる。回転量子波束生成には、フェムト秒チタンサファイアレーザー(~800 nm)によるインパルスなラマン励起を利用した。ここでは、分子の分極率テンソルと光電場との非線形な相互作用が波束生成の原動力となる。分極率の符号や大きさは、量子化学計算などを利用すれば、高い信頼性を持って予測することが可能である。そのデータを用いて量子波束の時間発展をシミュレーションすることにより、右手分子・左手分子の空間配置を特定できるので、実験結果との比較から絶対不斉配置が決定できる。

分子の空間配向を高い時間分解能で計測する手法として「クーロン爆発イメージング法」を用いた。ここでは、高強度フェムト秒パルス光によって分子を多価イオン化し、正電荷間のクーロン反発による瞬時解離を引き起こす。生成した解離イオンの速度ベクトル分布は、解離直前の分子内の原子配置を直接反映するので、位置敏感検出器により2次元情報として測定し、そのデータから実験室系における分子の空間配向を再構成する。キラリティ識別という観点からは、右手分子ではある解離イオンが前方に飛び出すのに対して、左手系では後方に観測されることになる(図2)。

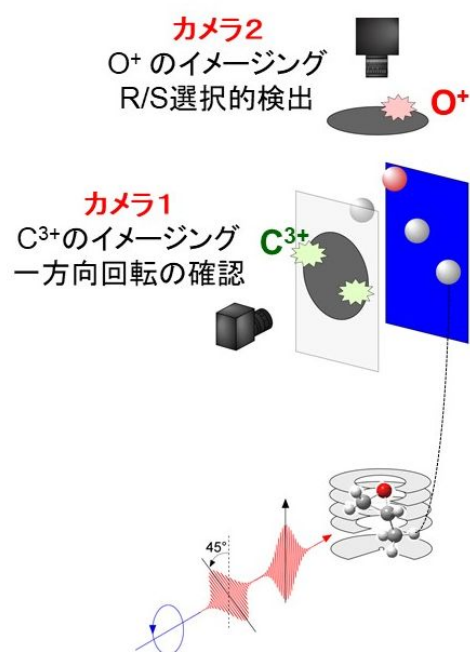


【図2】キラル分子の単一方向回転波束生成とクーロン爆発によるキラリティの選別

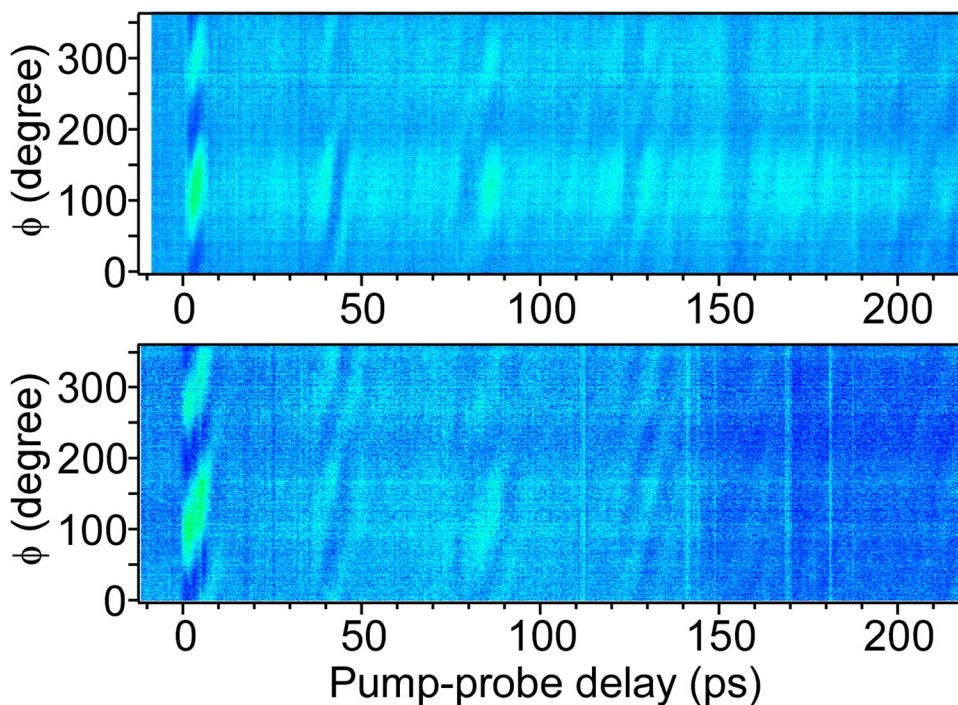
4. 研究成果

本研究においては、回転方向を制御した回転量子波束の生成とその検証、ならびに、キラリティ選択的な解離生成物の検出を同時に実現することが不可欠である。そこで、新たに2つの2次元画像検出系を有する実験装置を立ち上げた(図3)。この装置では、カメラ1でレーザー光の進行方向に垂直な平面で切り出したイオン画像を観測し、分子が右もしくは左回りに回転していることを確認する。その上で、カメラ2によって別の解離イオンを観測し、レーザー光の進行方向もしくは反対方向のどちらにイオンの分布が多いかを評価する。

実際の実験では、キラリティを有する分子として酸化プロピレン(C₃H₆O)を用いた。この分子は、剛直な骨格を有するために複数の構造異性体が存在しないこと、比較的小さなサイズであるのでクーロン爆発過程も比較的シンプルで解離イオンを明確に区別して検出可能であること、RとSのエナンチオマーを購入可能であること、などの利点がある。また、キラリティを有する分子として星間空間において始めて検出されたことでも有名である。

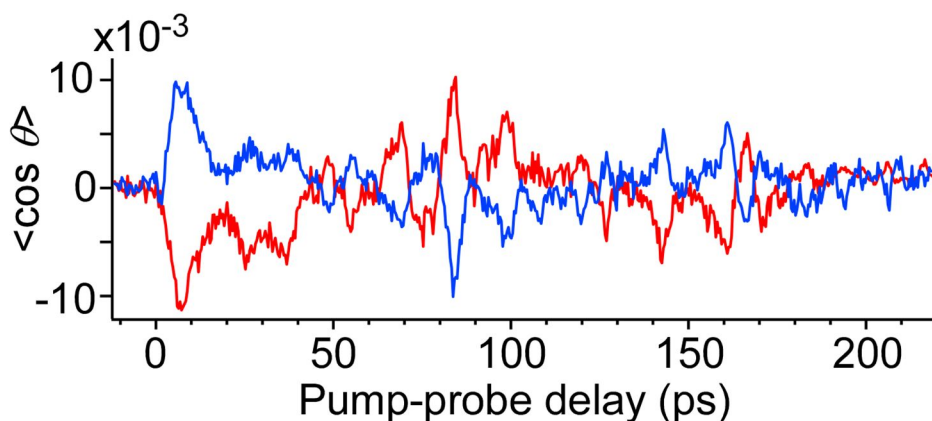


【図3】マルチ画像観測装置



【図4】酸化プロピレンの一方向回転波束の検証。上段がS、下段がRに対応。

まず、一方向回転波束の検証のために酸化プロピレンを高強度パルスペアによってコヒーレントに励起した後、適当な遅延時間をつけたクーロン爆発パルス照射し、生成した解離イオン C^{3+} をカメラ1を用いて検出した(図4)。ここで、青色の薄い部分がイオンの検出量が多い領域であり、時間とともに回転角度 ϕ が大きな方向に移動していることから、一方向回転が実現できていることが分かる。その上で、カメラ2を用いて O^+ の放出分布を計測した(図5)。ここで、 θ はレーザー進行方向からの角度であり、 $\langle \cos \theta \rangle$ の分布平均 $\langle \cos \theta \rangle$ が+1(もしくは-1)に近いほど前方(後方)にイオンが放出されていることを示す。図では、 $\langle \cos \theta \rangle$ が時間とともに激しく変化している様子が明瞭に観測されている。特に、2つのエナンチオマーで $\langle \cos \theta \rangle$ の正負が反転していることが特徴的であり、エナンチオマーによって前方・後方の逆方向を向く瞬間が存在するという理論予想が実験的に確認された。この結果は、エナンチオマー選択的な超高速回転運動を実験的に観測した初めての成果である。



【図5】酸化プロピレンの配列度の時間変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mizuse Kenta, Sakamoto Naoya, Fujimoto Romu, Ohshima Yasuhiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Direct imaging of direction-controlled molecular rotational wave packets created by a polarization-skewed double-pulse	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 10853-10862
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP01084G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Masato, Ohshima Yasuhiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Quantum tunneling of a He atom above and below a benzene ring	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 9745-9750
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.0c02879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大八木優平、水瀬賢太、大島康裕
2. 発表標題 時間分解クーロン爆発イメージングを用いたメタン・重メタン二量体の回転分光
3. 学会等名 第21回分子分光研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田 大、大島康裕
2. 発表標題 超短パルスを利用した量子固有状態間の完全分布移動へ向けて
3. 学会等名 第21回分子分光研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大八木優平、水瀬賢太、大島康裕
2. 発表標題 時間分解クーロン爆発イメージングを用いたメタン・重メタン二量体の回転分光
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上野一樹、水瀬賢太、大島康裕
2. 発表標題 シュタルク偏向器によるアンモニア反転トンネル分裂準位の空間分離
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京工業大学 理学院 化学系 大島・山崎研 http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/index.html Ohshima-Yamazaki Group, Tokyo Tech http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/index_e.html</p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------